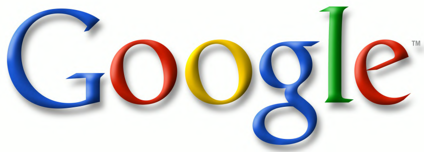


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

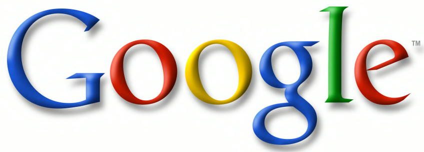
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

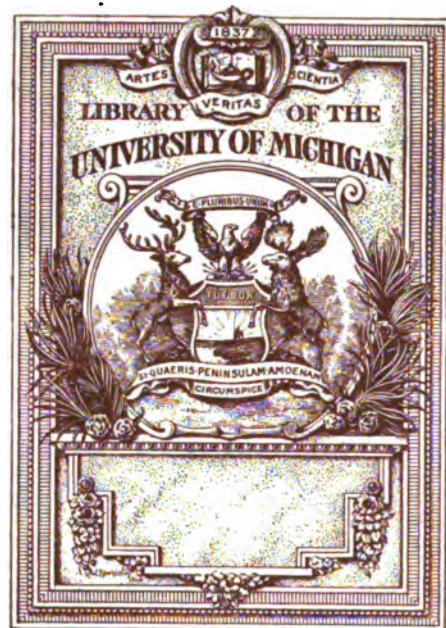
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

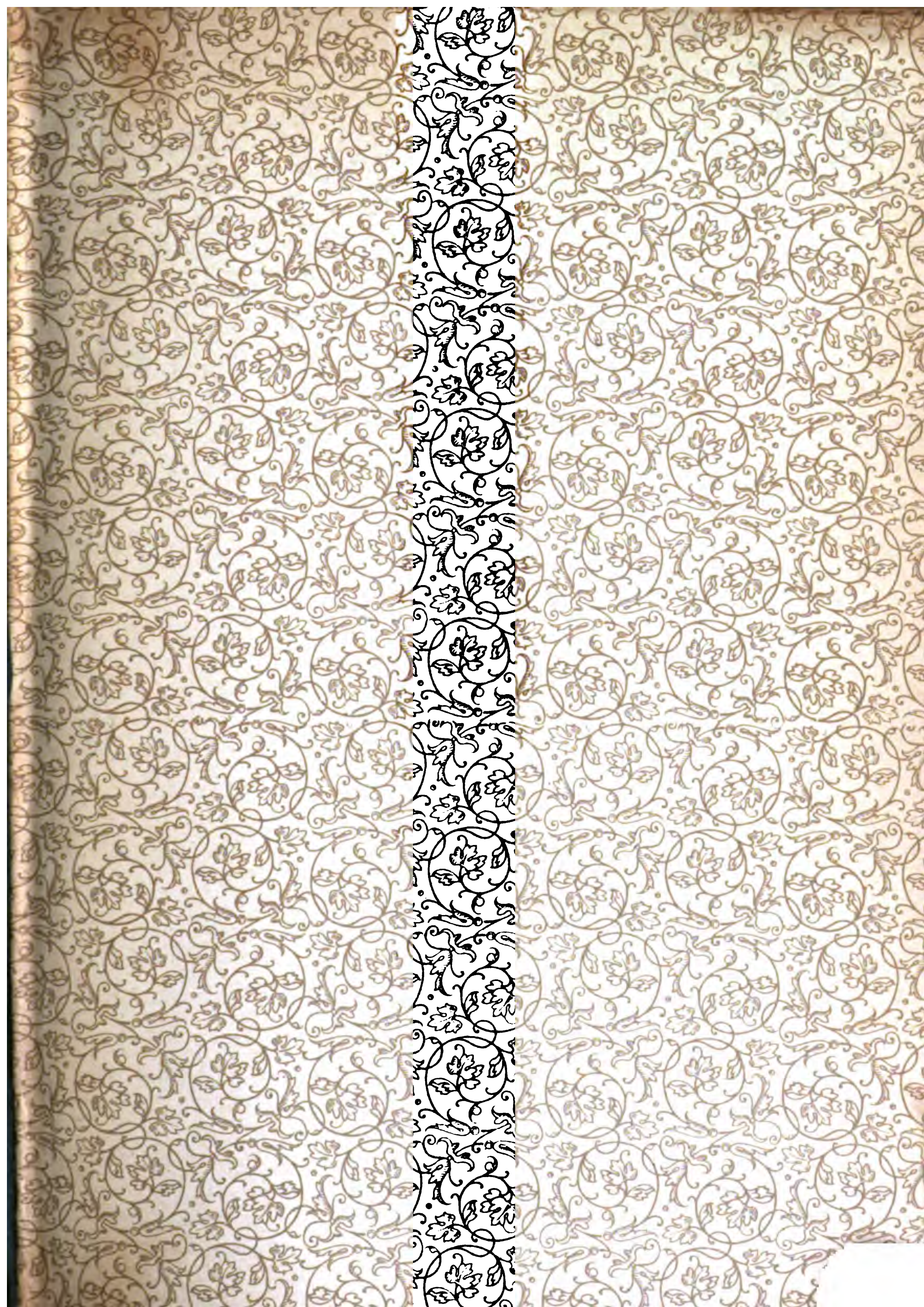
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Chem. lib
QD
1
.J27

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1903

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1904

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und **W. Kerp**

Für 1903

Erster Teil

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschluß der Analyse anorganischer Körper

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1904

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Inhaltsverzeichnis des ersten Teiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lehrbücher. Allgemeine Theorien. Atomtheorie.

133670

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Stöchiometrie der Lösungen.

Spektralanalyse, Brechung, Absorption.

Drehung. Racemie.

Chemische Strahlenbrechung. Luminescenz.

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

Elektrochemie. Elektrolyse.

Anorganische Chemie.

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

Halogene.

Phosphor.

Silicium. Titan. Zirkon. Thor.

Zinn.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lehrbücher. Allgemeine Theorien. Atomtheorie.

J. H. van 't Hoff. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Zweites Heft. Die chemische Statik. Zweite Auflage. 8°. X u. 150 Seiten. Preis 4 Mk. Drittes Heft: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. Zweite Auflage. 8°. X u. 155 Seiten. Preis 4 Mk. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1903. — Den Worten, mit denen die erste Auflage des Werkes angezeigt wurde (JB. f. 1898, S. 1), ist zunächst der Ausdruck der Genugtuung zuzufügen, daß diese zweite Auflage nach verhältnismäßig kurzer Zeit erscheinen konnte. Dies bedeutet um so mehr, als wir wahrlich an Meisterwerken, in denen die Lehren der physikalischen Chemie vorgetragen werden, nicht arm sind. Das Interesse für diese Lehren muß aber doch wohl ein größeres sein, als es nach der offiziellen Berücksichtigung dieses Lehrgebietes an manchen unserer größten Hochschulen scheinen könnte. Wer allerdings das Buch kennt, wird nicht über die weite Verbreitung staunen. Der Leser hat hier nicht nur den Nutzen der gründlichen Belehrung, sondern den hohen Genuß, mit dem ersten Forscher das erschlossene Gebiet gleichsam neu zu erobern. Mit dem exaktesten Aufbau einzelner Entwickelungen auf festester Grundlage wechselt oft der kühne Versuch, in unbekanntes Land an der Hand geistreicher Spekulationen einzudringen. Auf beiden Gebieten ist ja der Mann der sicherste Führer, der in großen Gebieten der Chemie die Thermodynamik erst eingebürgert hat und in der Stereochemie mit verblüffendem Erfolge die kühnsten Konsequenzen der Atomhypothese gezogen hat. Die Vielseitigkeit des Verfassers kommt auch darin zum Ausdruck, daß nicht nur die physikalische, kristallographische und anorganische Chemie in dem Werke berücksichtigt werden, sondern daß auch der organischen Chemie größere Kapitel voll von wichtigen Anregungen gewidmet sind, z. B. der Theorie der Konstitutionsbestimmungen im zweiten, der Einwirkung der Elektroaffinität der Bestandteile auf die chemischen Eigenschaften der Verbindungen im dritten Hefte. *Bdl.*

Walther Nernst. Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. Vierte Auflage. Mit 36 in den Text gedruckten Abbildungen. 8°. XIV u. 749 Seiten. Stuttgart, Ferdinand Enke. — Wie bei dem Werke von van 't Hoff ist auch bei diesem Buche die schnelle Folge der Auflagen ein erfreu-

liches Zeichen für die Zunahme des Interesses an der physikalischen Chemie, und es ist die Freude um so mehr berechtigt, als der Erfolg auch in diesem Falle ein wohlverdienter ist. Das ist er nicht nur wegen der hervorragenden wissenschaftlichen Stellung des Autors, der weite Gebiete der physikalischen Chemie erschlossen und ausgebaut hat, sondern auch wegen seiner ausgezeichneten Lehrgabe, die sich in dem Buche kundtut. Aber nicht nur dem Anfänger, auch dem Fortgeschrittenen und dem Forscher auf diesem oder einem anderen Gebiete der Chemie ist das Buch ein unentbehrlicher Helfer, und jede neue Auflage bringt neue Belehrung und Anregung. Die vorliegende Auflage ist wesentlich bereichert worden durch ein Kapitel, in dem die Theorie der Elektronen und ihre Bedeutung für elektrische und chemische Erscheinungen behandelt wird. Dabei wird wertvolles Licht auf die Natur der Erscheinungen der Radioaktivität geworfen, die dadurch dem Verständnis näher gebracht werden. *Bdl.*

A. Reychler. Physikalisch-chemische Theorien. Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von B. Kühn. 8°. XII u. 380 Seiten. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1903. Preis 9 Mk., gebunden 10 Mk. — Wenn man die Theorie der elektrolytischen Dissoziation als Anfang und Ende der physikalischen Chemie betrachtet, muß man das vorliegende Buch entschieden verwerfen, da es sich gegen diese Theorie wendet. Betrachtet man es aber als den wichtigsten Fortschritt der heutigen physikalischen Chemie, daß durch sie die Verwandschaftslehre einer exakten hypothesenfreien Behandlung zugänglich gemacht wurde und daß sie den Zusammenhang der Erscheinungen des osmotischen Druckes miteinander und mit den chemischen und elektrochemischen Erscheinungen aufgeklärt hat, so wird man auch das vorliegende Buch als ein Mittel zur Verbreitung nützlicher Kenntnisse und Beseitigung kritikloser Spekulationen ansehen können. Es sind die stöchiometrischen Grundgesetze, die kritischen Erscheinungen, die Thermochemie, die chemische Mechanik, die Thermodynamik in wesentlichen Teilen einwandsfrei und klar, unter möglichster Vermeidung höherer Mathematik, dargestellt. Die durch die Dissoziationstheorie erklärten Tatsachen werden lückenlos mitgeteilt. Nur will eben der Verfasser Ionen nicht anerkennen. Er setzt an ihre Stelle bei den Salzen die Produkte der Hydrolyse und bei den Säuren und Basen Verbindungen dieser mit Wasser, welches Wasser sich vor dem gewöhnlichen Wasser durch einfaches Molekulargewicht und große Beweglichkeit auszeichnet. Das mit einer starken Säure oder Base verbundene Wasser soll, trotzdem es gebunden ist, die Zunahme des osmotischen Druckes bewirken. In dem Bestreben, seine gekünstelte Theorie zu halten und gegen die einfachere Ionentheorie zu verteidigen, begeht der Verfasser wohl auch Fehler. Er hält es für unwahrscheinlich, daß die bei der Lösung des Chlornatriums gebundene Wärme so klein wäre, wenn dabei Moleküle in Atome gespalten werden. Die Ionisationswärme von Na und Cl berücksichtigt er nicht, und darüber, daß ein gleicher Widerspruch sich ergäbe, wenn man die Auflösung von einer Hydrolyse begleitet denkt, geht er schnell hinweg. Es ist ein Vorzug der neueren physikalisch-chemischen Anschauungsweise, daß sie zwischen Tatsachen und Hypothesen zu unterscheiden lehrt. Als Hypothese wird man auch die

Annahme der elektrolytischen Dissoziation erklären müssen, und man wird sie leicht aufgeben, wenn irgend eine Tatsache sich mit ihr als im unlöslichen Widerspruch stehend erweist, oder wenn eine einfachere Hypothese von gleicher Anpassungsfähigkeit aufgestellt wird. Des Verfassers Hypothese ist zweifellos nicht einfacher. Sie wird die Anfänger mehr verwirren als aufklären. Das Buch kann aber doch, weil es sonst einwandsfrei und gut geschrieben und gut übersetzt ist, der großen Zahl derer gute Dienste leisten, die in die neuere theoretische Chemie eindringen möchten, ohne die angeborene oder auf manchen deutschen Hochschulen anerzogene Idiosynkrasie gegenüber der Ionenhypothese ablegen zu können. *Bdl.*

W. Herz. Über die Lösungen. Einführung in die Theorie der Lösungen, die Dissoziationstheorie und das Massenwirkungsgesetz. 8°. IV und 50 Seiten. Leipzig, Veit u. Co., 1903. — Die Schrift ist aus Vorträgen vor größeren, naturwissenschaftlich, aber nicht speziell chemisch gebildeten Kreisen hervorgegangen und gibt dieser Entstehung entsprechend eine möglichst elementare, leicht verständliche und ansprechende Entwickelung der wichtigsten physikalisch-chemischen Lehren, die zur ersten Einführung gut dienen und zu weiterem Studium Neigung erwecken wird. Die Schrift ist nach Form und Inhalt empfehlenswert. — S. 30 könnte die Angabe, daß aus einer Lösung von Kaliumkupfercyanür sich kein Kupfer am negativen Pol abscheidet, zu einem Irrtum Veranlassung geben. Der Vf. meint, daß das Kupfer nicht zur Kathode wandert; abgeschieden wird es aber an ihr, wenn auch vielleicht sekundär und bei größeren Stromdichten. S. 33 ist unter den Produkten der Hydrolyse von Natriumcarbonat das Ion HCO_3 weggelassen. Diese Unebenheiten sind nicht von Bedeutung; ihre Hervorhebung sollte nur das Interesse bekunden, mit dem der Referent die Schrift gelesen hat. *Bdl.*

W. Herz. Chemische Verwandtschaftslehre. Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Felix B. Ahrens. 8°. VIII und 60 Seiten. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1903. Preis 1 Mk. 20 Pf. — Die sehr verdienstvolle Ahrenssche Sammlung hat schon eine größere Anzahl von Monographien auch über das Gebiet der physikalischen Chemie gebracht, z. B. die sehr gut geschriebene Theorie der elektrolytischen Dissoziation von R. Abegg[1]). Die vorliegende Monographie behandelt den sehr wichtigen Gegenstand, den Kernpunkt der physikalischen Chemie, im wesentlichen im Anschluß an die vorhandenen Lehrbücher, aber unter Anführung zahlreicher quantitativ behandelter Beispiele aus der Literatur. In der Tat kann beim Unterricht die Zahl der Beispiele und der Durchführungen von Rechnungen auf dem Gebiete des Massenwirkungsgesetzes nicht leicht zu groß sein; deshalb wird das Buch für den Vortrag und die theoretischen Übungen sowie beim Selbstunterricht Nutzen schaffen. *Bdl.*

W. Krafft. Kurzes Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie. Mit zahlreichen Holzschnitten und 1 Spektraltafel. Fünfte vermehrte

[1]) Stuttgart, Ferdinand Enke, 1903.

und verbesserte Auflage. 8°. XIV und 525 Seiten. Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1904. Preis 9 Mk. — Die erste Auflage dieses Lehrbuches ist 1891 erschienen. Es konnte also nach je $2^1/_2$ Jahren eine neue Auflage herausgegeben werden und das spricht dafür, daß das Buch didaktisch gewisse Vorzüge besitzt und auch einem großen Teil der Hochschullehrer als geeignet erscheinen muß. In der Tat ist es zweifelhaft, ob dem Anfänger mehr mit einer streng wissenschaftlichen Entwickelung des Hypothetischen aus dem Beobachtungsmaterial gedient ist oder mit dem dogmatischen Vortrag einer Reihe von Hypothesen, durch die ein Rahmen geschaffen wird, in welche der Schüler das übergroße Tatsachenmaterial einordnen kann. Bequemer ist die letztere vom Vf. angewandte Methode jedenfalls, wenn sie auch nicht gerade den Verstand sehr schärft und das Wesen der Wissenschaft, den Unterschied zwischen den Dingen und unserer momentanen Auffassung von ihnen, nicht hervortreten läßt. Der Vf. bringt ein sehr reiches Tatsachenmaterial, so daß das Buch auch zur Not als kleines Handbuch dienen könnte. Gegen die Richtigkeit dessen, was das Buch bringt, ist nicht viel einzuwenden. Um so mehr ist zu tadeln, daß das Buch viele der wichtigsten Dinge wegläßt. Das sind namentlich die Lösungstheorie, das Massenwirkungsgesetz, die Verwandtschaftslehre. Dem Vf. erscheint, wie vielen, die neuere physikalische Chemie identisch mit der Ionentheorie. Es ist begreiflich, daß jemand, der nur in der Strukturchemie das Ziel der chemischen Wissenschaft erblickt, auch in einer ihm nicht sympatischen Auffassung nur das strukturchemische sieht, d. h. die Lehre von der Konstitution der Säuren, Basen und Salze in wässeriger Lösung. So fruchtbar aber die Ionentheorie war und ist, so wenig sie zurzeit durch irgend eine bessere ersetzt ist, so liegt ihre Bedeutung doch hauptsächlich darin, daß sie der Theorie der Lösungen und den Anwendungen der Verwandtschaftslehre und der Thermodynamik auf großen Gebieten erst die Wege gebahnt hat, ohne für diese eine *prinzipiell* nötige Stütze zu bilden. An den neuen Theorien vermißt der Vf. die Fruchtbarkeit in präparativer und analytischer Hinsicht. Das letztere kann nur behaupten, wem im analytischen Handwerk die Aufgabe des Chemikers begrenzt erscheint und wer es nicht versteht, daß die Analyse erst durch die physikalische Chemie zu einer Wissenschaft geworden ist. Präparative Leistungen aber sind gar nicht das Endziel der physikalischen Chemie. Es kommt anscheinend jetzt weniger darauf an, die ungeheuere Zahl der chemischen Verbindungen um neue 100000 zu vermehren, als vielmehr quantitativ die bekannten Reaktionen zu untersuchen nach Größe der treibenden und hemmenden Kräfte, nach physikalischen und chemischen Bedingungen, nach Richtung und Grenze. Das wird auch von selbst zur Auffindung neuer Verbindungen führen. Nur wer der Ansicht ist, daß das, was in den letzten 50 Jahren die Hauptaufgabe der Chemie war, es für immer bleiben muß, wird es der physikalischen Chemie zum Vorwurf machen, daß sie nicht nur neue Mittel benutzt, sondern auch neue Ziele sich stellt. *Bdl.*

James Walker. Elementare anorganische Chemie. Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übersetzt von Margarete Eggebrecht und Emil Bose. Mit 42 in den Text eingedruckten Abbildungen. 8°. VIII und 326 Seiten. Braunschweig, Friedr. Vieweg

u. Sohn, 1903. Preis 4 Mk. 50 Pf., geb. 5 Mk. — Das Buch soll dazu dienen, eine Brücke zwischen dem Schulunterricht in Chemie und dem Universitätsunterricht zu schlagen. Es könnte scheinen, daß in Deutschland eine solche Brücke nicht recht nötig sei, weil der Hochschullehrer die Mehrzahl seiner Hörer absolut frei von jeder chemischen Kenntnis erhält und den Ton der Vorlesungen zu Anfang auf das niedrigste Niveau herabdrücken muß. Das bringt den Nachteil mit sich, daß diejenigen, die von Oberrealschulen oder Realgymnasien kommen, nach der ersten Vorlesung glauben, die ganze Vorlesung entbehren zu können. Aber gerade für diese Klasse von Studierenden kann das Buch empfohlen werden. Einen reinen Anfänger würde die Schnelligkeit, mit der der Verfasser zu den schwierigeren Problemen vordringt, und die damit verbundene Notwendigkeit, viel Beobachtungsmaterial anzuführen oder als bekannt vorauszusetzen, verwirren. Dagegen wird es den von den Übersetzern ins Auge gefaßten Zweck, bei einer Repetition den Schüler dadurch zu fesseln, daß es den Gegenstand in neuer Beleuchtung zeigt, wohl erfüllen. Die Ausstattung und die Übersetzung sind ausgezeichnet. Daß das Buch die jetzige Auffassung der chemischen Vorgänge und nicht eine veraltete und überholte bietet, braucht bei den Namen des Verfassers und des Herausgebers kaum erwähnt zu werden. *Bdl.*

W. Ostwald. Die Schule der Chemie. Eine Einführung in die Chemie für jedermann. Erster Teil. Allgemeines. Mit 46 in den Text eingedruckten Abbildungen. 8°. VII und 186 Seiten. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1903. Preis 4 Mk. 80 Pf., geb. 5 Mk. 40 Pf. — Es ist ein prächtiges Buch, das Ostwald uns hier bietet. Anfangs mutet uns die Dialogform an wie eine schöne Jugenderinnerung an den Robinson Crusoe und ähnliche Bücher. Dann wieder erscheint der Gegensatz zwischen der naiven Kindlichkeit mancher und der unheimlichen Geistesschärfe anderer Fragen des Schülers gar zu groß und störend. Aber wir erinnern uns schnell, daß ja Ostwald kein realistisches Drama schreiben wollte, sondern ein Buch, das in möglichst fesselnder Weise zum naturwissenschaftlichen Denken erziehen soll. Die erzieherische Tätigkeit richtet sich oft über den Kopf des Schülers hinweg an ganz Erwachsene, z. B. wenn er das Wesen der Naturgesetze erläutert und die Frage „warum etwas so sei“ in die Frage verbessert, „womit es zusammenhänge“. Aber auch der wirkliche jugendliche Anfänger wird großen Nutzen und Freude von dem Buche haben, und da für den Lehrer das gleiche gilt, so wird diese Schule der Chemie noch mehr Generationen belehren, als es das alte Stöckhardtsche Buch getan hat. *Bdl.*

Emil Baur. Chemische Kosmographie. Vorlesungen, gehalten an der Kgl. Technischen Hochschule zu München im Wintersemester 1902—1903. 8°. 228 Seiten. München und Berlin, R. Oldenbourg, 1903. Preis 4 Mk. 50 Pf. — Der praktische Nutzen der chemischen Arbeit hat zweifellos den Hauptanteil an dem Interesse, das der Chemie entgegengebracht wird von seiten der Studierenden, des Laienpublikums und des Staates, der für das chemische Studium größere Summen auswirft als für irgend eine andere naturwissenschaftliche Disziplin. Der Vorteil dieser Nebenwirkung der wissenschaftlichen Arbeit auf chemischem Gebiete bringt aber den Nachteil mit sich, daß sehr viele das Studium der Chemie nur um dieses praktischen Nutzens willen ergreifen,

daß sie sich selbst betrachten und von anderen betrachtet werden als Analytiker oder Erfinder, nicht aber als das, was sie in erster Linie sein sollten, als Naturforscher. Auch wo die Wissenschaft um ihrer selbst willen betrieben wird, verleitet die ungeheure Menge des auf engstem Gebiete zu bewältigenden Tatsachenmaterials leicht dazu, die Bedeutung der Chemie für die allgemeine Naturwissenschaft aus dem Auge zu verlieren. Gegen eine solche Versimpelung oder Verkleinerung des Gesichtskreises bietet das Studium des vorliegenden Buches ein willkommenes Gegenmittel. Es wird hier gerade auf den Zusammenhang der Chemie mit denjenigen Wissenschaften hingewiesen, die dem allgemein menschlichen oder dem mehr philosophischen Denken am nächsten stehen, der Astronomie, Geologie, Biologie. Dabei zeigt sich wieder, wie ungeheuer wichtig die Verknüpfung der Chemie mit der Physik nicht nur für diese beiden Wissenschaften selbst ist, sondern wie in der physikalischen Chemie ein Zentralkern geschaffen ist, um den die Sammlung der Naturwissenschaften aus der Zersplitterung der Detailarbeit stattfinden kann und wird, wie in ihr das Ergebnis der Einzeluntersuchungen umgewertet wird in allgemeine Beziehungen. Auch diese Darstellung des Zusammenhangs der Naturwissenschaften ist dem Vf. gut gelungen. Das Buch ist leichtflüssig geschrieben, ohne indessen über an sich schwierige Überlegungen leichtfertig hinweg zu täuschen. Vielmehr ist ernste Mitarbeit bei der Lektüre unentbehrlich. Dem physikalischen Chemiker eröffnet das Buch manche interessante Anwendung seiner Disziplin in ferner liegenden Gebieten. Für den allgemeinen Naturforscher ist sie ein Führer aus dem Chaos der Einzelforschung in den Kosmos der naturwissenschaftlichen Weltanschauung. *Bdl.*

A. Helfenstein. Die Energie und ihre Formen. Kritische Studien. 8⁰. IV und 151 Seiten. Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1903. Preis 4 Mk. 20 Pf. — Vf. will das Prinzip der Erhaltung der Energie bis in seine äußersten Konsequenzen verfolgen und für alle Vorgänge energetischer Art eine bestimmte physikalische Vorstellung gewinnen. In dem Kapitel, welches die chemische Energie behandelt, bekämpft Vf. die Dissoziationstheorie. Er stellt eine Reihe von Fragen auf, auf die die Theorie angeblich nicht befriedigende Antwort gibt. Die Aufstellung der Fragen ist an sich berechtigt. Es wäre aber besser gewesen, wenn der Vf. die vorhandenen Abhandlungen und Bücher über die Dissoziationstheorie studiert hätte, um Antwort auf die Fragen zu erhalten, als selbst ein neues Buch zu schreiben. Ähnliches gilt für dessen übrigen Teile. *Bdl.*

Gustav Portig. Die Grundzüge der monistischen und dualistischen Weltanschauung unter Berücksichtigung des neuesten Standes der Naturwissenschaft. Sonderabdruck aus dem zweiten Bande von „Das Weltgesetz des kleinsten Kraftaufwandes in den Reichen der Natur und des Geistes“. 1. bis 3. Tausend. 8⁰. IX und 105 Seiten. Stuttgart, Max Kielmann, 1904. Preis 2 Mk. — Das Buch ist im wesentlichen metaphysischen Inhaltes und sucht die Richtigkeit des Dualismus, d. h. der Annahme der Zusammenwirkung einer unbewußt zweckmäßig arbeitenden Natur und eines bewußten Gottes auf Grund einer Betrachtung, der Ergebnisse der Naturwissenschaften, insbesondere auch der Chemie und Physik zu erweisen. Wegen dieser Grundlage mußte das Buch hier genannt werden; die Beurteilung der philosophischen Seite paßt

nicht in den Rahmen des Jahresberichtes. Das Buch ist voll von Anregungen und leicht verständlich geschrieben. Die Mahnung erscheint angebracht, die Erscheinungen der Radioaktivität nicht voreilig zu allgemeinen Schlußfolgerungen zu verwenden. Diese Erscheinungen sind noch viel zu wenig erkannt, als daß wir schon jetzt durch die fragmentarischen Kenntnisse zu einer Änderung wesentlicher Teile unserer Naturauffassung veranlaßt werden sollten. Die Anhänger der Wasserstoffeinheit für die Atomgewichte wird es interessieren, daß sie durch den Vf. auch philosophischen Succurs erhalten. Unter völligem Mißverständnis der rein praktischen Frage erblickt Vf. in der Einführung der Sauerstoffeinheit, weil durch sie manche Elemente ganzzahlige Atomgewichte erhalten, einen Versuch, die irrationalen Atomgewichte, „die Handschrift der Natur", die ein Eigentum der Gesamtwissenschaft und der Menschheit wären, zu fälschen, einen Versuch, gegen den der Vf. im Namen der Menschheit schärfsten Widerspruch erhebt. *Bdl.*

E. de la Sauce. Stoff und Bewegung. Philosophische Betrachtungen vom Standpunkte eines Ingenieurs. 8°. 75 Seiten. Berlin, Schall und Reutel, 1903. Preis 1 Mk. 50 Pf. — Das Weltbild wird konstruiert auf Grund der Annahme von „Weltätheratomen, deren Urbewegung und der unendlich feinen Ungleichheiten im Urstoff und der Urbewegung, welche die belebenden Ätherschwingungen erzeugen". Da uns die Naturwissenschaften exakte Grundlagen für ein einwandsfreies Bild aller Zusammenhänge des Weltganzen noch nicht bieten, kann an sich gegen die Aufstellung eines hypothetischen Bildes nicht viel eingewandt werden. Nur muß gefordert werden, daß dieses in nichts den schon fest erkannten Tatsachen widerspricht, und daß jemand, der chemische Erscheinungen erklären will, sie auch kennt; es wird eine Theorie nicht viel Zutrauen erwecken, wenn (S. 32) durch sie auf das genaueste dargetan wird, weshalb beim Löschen des gebrannten Kalkes Kohlensäure entweicht. Anscheinend hat der Vf. sich das Brodeln nicht anders als durch eine Gasentwickelung zu erklären gewußt. *Bdl.*

Gustav Rauter. Allgemeine chemische Technologie. kl. 8°. 148 Seiten. Nr. 113 der Sammlung Göschen. Leipzig, 1903. Preis 80 Pfg. — Es wird unter Voraussetzung der Kenntnis der allgemeinen Chemie ein Überblick über die gesamte anorganische und chemische Technologie mit Einschluß des Feuerungswesens und der Keramik, aber mit Ausschluß des Hüttenwesens gegeben. Daß auf so gedrängtem Raume nur die allgemeinsten Prozesse — übrigens ohne Umsetzungsgleichungen und Zeichnungen — dargelegt werden konnten, ist natürlich. Als Leserkreis mag sich Vf. wohl Universitätsstudierende oder Lehrer gedacht haben. Als ein Repetitorium der technischen Chemie für solche, die in die Technik eintreten wollen, wäre der Inhalt gar zu knapp. Das was gebracht ist, ist gut gewählt und klar vorgetragen. Daß auch sachlich gegen den Inhalt nichts einzuwenden ist, war nach dem Namen des Herausgebers zu erwarten. Die Erwartung wurde nicht getäuscht. Man erkennt leicht, daß alle Angaben reicher Erfahrung entstammen, und daß der augenblickliche Stand der chemischen Technik zutreffend geschildert ist. *Bdl.*

Alexander Smith. Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. Nach der zweiten amerikanischen Auflage ins Deutsche über-

tragen von F. Haber und M. Stoecker. klein 8°. VIII u. 159 Seiten, durchschossen. Karlsruhe, G. Braun, 1904. — Durch die Herausgabe der ausgezeichnet gelungenen Übersetzung will Haber dafür wirken, daß die amerikanische Art des Anfängerunterrichtes im Laboratorium auch in Deutschland eingeführt werde. Es beginnt dort die Laboratoriumsarbeit nicht mit der qualitativen Analyse, sondern damit, daß der Schüler die wichtigsten chemischen und physikalischen Gesetze durch meist quantitative Versuche nachprüft oder selbst auffindet. Die Beispiele sind gut gewählt; die Übung im chemischen Arbeiten und die Kenntnis der chemischen Reaktionen wird für die weiteren analytischen, präparativen und messenden Arbeiten eine gute Vorschule geben. Es ist zu wünschen, daß Versuche mit dieser Unterrichtsmethode gemacht werden. Das Buch wird ihre Einführung wesentlich erleichtern. *Bdl.*

A. Wolfram. Die Grundzüge der chemischen Didaktik. Eine Studie über das Studium der Chemie und den Laboratoriumsunterricht. 8°. V und 147 Seiten. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1903. Preis 3 Mk. — Vf. tritt für eine Änderung des Chemieunterrichtes ein, namentlich für eine weitergehende Ausbildung in technischen Arbeiten, in patentrechtlichen Studien u. s. w. Die Promotion will er nicht als notwendigen Schlußstein der Ausbildung ansehen, sondern höchstens als dekorativen Aufbau auf dem Staatsexamen. In der Kritik der bestehenden Einrichtungen werden nur die Verhältnisse an den Universitäten berücksichtigt. Eine Neigung, das Verständnis der einfachsten Dinge durch die Wahl einer geschraubten Definition zu erschweren, macht die Lektüre des Buches anstrengend und zeitraubend, wennschon die Sprache immerhin verständlicher ist als in späteren Veröffentlichungen des Vfs. Die Ansicht, daß man sich in leitenden Kreisen aus einem gewissen Eigensinn allen Reformen des Unterrichtes verschließe, ist wohl nicht richtig. Sein eigenes Unterrichtssystem hält der Vf. gleichsam für a priori richtig, so daß es nicht erst praktischer Erfahrungen bedarf, und auch nicht durch Vermittelungsversuche den bestehenden Einrichtungen angepaßt werden soll, sondern so angenommen werden muß, wie es ist. *Bdl.*

Alfred Loepper. Das Studium der Chemie nebst einem Anhange, enthaltend die Prüfungsordnungen für Chemiker auf schweizer und österreichischen Hochschulen mit deutscher Unterrichtssprache und ein Verzeichnis der Universitäten und technischen Hochschulen des deutschen Reiches, der deutschen Schweiz und Deutsch-Österreichs. 8°. 70 Seiten. Wien, Pest, Leipzig, A. Hartlebens Verlag, 1903. Bd. 262 der chemisch-technischen Bibliothek. Preis 1 Mk. 50 Pf. — Das Buch enthält nützliche und im allgemeinen korrekte Angaben über das chemische Studium und die Prüfungsordnungen. . Überflüssig erscheint die Beigabe von Lebensläufen einiger hervorragender Chemiker. Irrtümlich ist die verbreitete und auch von dem Vf. geteilte Ansicht, daß die technischen Hochschulen die rein wissenschaftliche Forschung nicht genügend pflegen, und daß sie den Chemiker mit „einer Menge Kenntnisse in den Bau- und Ingenieurwissenschaften“ belasten. Bauwissenschaften werden überhaupt nicht getrieben. Die auf den technischen Hochsohulen verlangten Kenntnisse im Maschinenwesen werden erworben durch eine dreistündige Vorlesung in einem Wintersemester über beschreibende Maschinenlehre, wozu noch sechs Stunden Maschinenzeichnen in dem

ersten Semester treten, das dem Chemiker, der noch nicht das Laboratorium mit Nutzen besuchen kann, immer reichlich freie Zeit läßt. *Bdl.*

Franz M. Feldhaus. Lexikon der Erfindungen und Entdeckungen auf den Gebieten der Naturwissenschaft und Technik in chronologischer Übersicht mit Personen- und Sachregister. 8°. VIII und 144 Seiten. Heidelberg, Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 1904. Preis 4 Mk., geb. 5 Mk. — Es sind etwa 3200 Daten, über 1600 Stichwörter aus den Gebieten der Chemie, Physik, Astronomie, Ingenieurkunst, des Verkehrswesens und des täglichen Lebens angegeben, die vom Jahre 3000 vor bis 1903 nach Chr. reichen. Als bequemstes Nachschlagewerk ist das Buch zu empfehlen. Es ist begreiflich, daß, je näher die Dinge dem Beschauer liegen, sich das Bild um so leichter verzerrt, so daß unbedeutende Gegenstände zu stark hervortreten, bedeutende leicht übersehen werden. Letzteres gilt namentlich für die Chemie. Die Namen Avogadro, Arrhenius, van 't Hoff finden sich nicht in dem Verzeichnis, obwohl sie doch wichtiger erscheinen als das Datum der Gründung des ersten Exportmusterlagers in Stuttgart oder der rätselhaften „Etylengewinnung mittels Elektrizität aus Hochofenschlacke und Koks in Nordamerika“. *Bdl.*

Theodor Curtius. Viktor Meyer. Sonderabdruck aus „Heidelberger Professoren aus dem neunzehnten Jahrhundert“. Festschrift der Universität zur Zentenarfeier ihrer Erneuerung durch Karl Friedrich. II. Bd., Seite 361—388. Heidelberg, Carl Winter, 1903. Preis 1 Mk. — Es werden die warm empfundenen Worte mitgeteilt, mit denen der Redner die Feier der Enthüllung der Marmorbüste von Viktor Meyer einleitete. Es wird ein kurzes Bild des Lebens und Wirkens des hervorragenden Forschers gegeben, und die persönlichen Erinnerungen des Redners werden hinein verwebt. *Bdl.*

E. v. Meyer. Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren. Ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage [1]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um eine biographische Skizze, in der bedeutungsvolle Erlebnisse aus dem zweiten Lebensjahrzent des großen Forschers, die das künftige Wirken und Schaffen des Mannes ahnen lassen, niedergelegt sind. Der Biographie ist ein Porträt Liebigs aus dem Jahre 1821 beigegeben. *Tr.*

C. Duisberg. Der Einfluß Liebigs auf die Entwickelung der chemischen Industrie [2]). — Um die Bedeutung Liebigs für die Entwickelung der chemischen Industrie zu schildern, entwirft Vf. ein Bild der Organisation, Leitung und Kontrolle einer chemischen Fabrik vor und nach der unter dem Einfluß Liebigs stehenden Periode. Er schließt seine Rede mit dem Hinweis, daß nur durch die Vereinigung der Wissenschaft mit der Technik, und durch technisches Arbeiten auf rein wissenschaftlicher Grundlage sich auf organisch-chemischem Gebiete Erfolge erzielen lassen. *Op.*

Jacob Volhard. Justus von Liebig, sein Leben und Wirken [3]).

G. F. Knapp. Justus von Liebig, nach dem Leben gezeichnet [4]). — Auf die beiden schön geschriebenen Lebensbilder kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden. *Bdl.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **67**, 433—444. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 585—589. — [3]) Ann. Chem. **328**, 1. — [4]) Daselbst, S. 41 u. Ber. **36**, 1315.

Die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft brachten außer dem schon 1902 erschienenen Lebensbilde von August Wilhelm von Hofmann, herausgegeben von Jacob Volhard und Emil Fischer, noch Nekrologe über M. von Nencki von Martin Hahn[1]), Hugo Schwanert von H. Limpricht[2]), Robert Henriques von D. Holde[3]), Rudolf Finkener von H. Toussaint[4]), Friedrich Rüdorff von A. Stavenhagen[5]), Rudolf Arendt von Fr. Etzold[6]), Robert Hasenclever von F. Quincke[7]), John James Hummel von R. Beaumont[8]) und Fr. Aug. Abel von J. Spiller[9]). *Bdl.*

Albert Neuburger. Ein Beitrag zur Geschichte der Elektrolyse des Wassers[10]). — Die bekanntlich Davy zugeschriebene Entdeckung, daß das Entstehen von Alkali und Säure an den Elektroden bei der Elektrolyse des Wassers Verunreinigungen und der Löslichkeit vieler bis dahin für unlöslich gehaltener Stoffe zuzuschreiben sei, ist nach Vf. bereits von P. L. Simon-Berlin vor der Veröffentlichung Davys beschrieben worden[11]). *H. D.*

Edm. Hoppe. Historische Notiz zur Wasserzersetzung[12]). — Vf. bemerkt zu der Arbeit von Neuburger (voriges Referat), daß er bereits in seiner Geschichte der Elektrizität 1884 die Verdienste Simons hervorgehoben habe, daß aber dieser wie auch Nicholson und Carlisle einen Vorgänger in Ritter gehabt haben, der in seinem Buch von 1780 alles das auseinandergesetzt habe, was nach ihm Davy, Simon, Nicholson und Carlisle nachentdeckt haben, z. B. daß die Produkte der Wasserelektrolyse nur Sauerstoff und Wasserstoff seien[13]). *H. D.*

Zd. H. Skraup. Die Chemie in der neuesten Zeit. Rektoratsrede. 8⁰. 20 Seiten. Graz, Leuschner und Lubensky, 1904. Preis 50 Pfg. — Der berühmte Organiker entwirft hier mit knappen charakteristischen Strichen ein auch dem Laien verständliches Bild der Wege und Leistungen der *physikalischen Chemie.* Die Anerkennung von deren Leistungen ist mit einem gewissen Skeptizismus bezüglich der Fortschritte der organischen Chemie gepaart. Auch deren Stand und Ziele werden präzisiert. „Ob freilich, wenn die organische Chemie in einen Halb- oder Ganzschlaf versinken sollte, der Königssohn, der sie erweckt, aus physikalisch-chemischem Gebiete sein wird", läßt der Vf. unentschieden. Die Schrift darf niemandem unbekannt bleiben, dem chemische Forschung und chemischer Unterricht am Herzen liegen. *Bdl.*

Harry C. Jones. Was hat die physikalische Chemie in der Chemie geleistet?[14]). — Ausgehend vom osmotischen Druck bespricht Vf. die Bedeutung der elektrolytischen Dissoziation und der daraus sich ergebenden Folgerungen (insbesondere für die Neutralisationswärme), der Hydrolyse, des Faradayschen Gesetzes, und hebt die Wichtigkeit des Studiums der Energieänderungen bei chemischen Reaktionen hervor. *Op.*

F. W. Clarke. Die Atomtheorie[15]). — Anläßlich der 100jährigen Wiederkehr des Tages, an dem Dalton in der „Literarischen und philo-

---

[1]) Ber. **35**, 4503—4521. — [2]) Daselbst, S. 4522—4527. — [3]) Daselbst, S. 4528—4533. — [4]) Daselbst, S. 4534—4535. — [5]) Daselbst, S. 4536—4541. — [6]) Daselbst, S. 4542—4549. — [7]) Daselbst, S. 4550—4558. — [8]) Daselbst, S. 4559—4562. — [9]) Daselbst, S. 4563—4571. — [10]) Ber. **36**, 3572—3574. — [11]) Gilb. Ann. **8**, 4 u. 292; **9**, 386. — [12]) Physik. Zeitschr. **4**, 865. — [13]) Gilb. Ann. **2**, 80. — [14]) J. Frankl. Inst. **156**, 425—432. — [15]) Chem. News **97**, 260.

sophischen Gesellschaft zu Manchester" die erste Andeutung seiner Atomtheorie machte, gibt Vf. in dieser Rede vor der gleichen Gesellschaft einen geschichtlichen Überblick über die Entwickelung der Atomtheorie, bespricht im Anschluß daran die neueren Untersuchungen (Thomson, Rutherford, Kelvin u. s. w.) über die Natur der Atome und hebt die Wichtigkeit einer genauen Bestimmung der Atomgewichte hervor. *Op.*

Ira Remsen. Die Lebensgeschichte einer Lehre [1]). — Vf. bespricht insbesondere die Entwickelung der Valenz- und Atomtheorie. *Op.*

William Crookes. Moderne Anschauungen über Materie. Die Realisation eines Traumes [2]). — Die Idee der Teilbarkeit der Atome wird vom Vf. in ihrer Entstehung beleuchtet. Sie trat zuerst auf bei Davy, der schon 1809 das Wort „strahlende Materie" benutzte und damit die Spaltungsprodukte der Atome und Urheber der Strahlen bezeichnete. Dann nahm Faraday den Gedanken auf und Vf. bildete ihn weiter aus. Jetzt nähert sich der Traum der Erfüllung. Die Idee von Atomen der Elektrizität, von Elektronen, als Trägern der elektrischen Erscheinungen ist nicht länger abzuweisen. Die Erscheinungen der Elektrolyse, die Kathodenstrahlen, die Röntgenstrahlen, das Zeemansche Phänomen und die Radioaktivität machen diese Idee immer wahrscheinlicher. Im Jahre 1886 hat der Vf. die Theorie veröffentlicht, daß die Atome teilbar seien, die leichtesten am wenigsten, die schwersten leichter. Das Uranium sei vielleicht das schwerste Element, das für die menschlichen Kräfte noch unteilbar sei. Ein schwereres Atom, schrieb Crookes 1886, würde wahrscheinlich schon durch unsere irdischen Wärmequellen gespalten werden können. Vf. zweifelt nicht, daß das Radium, das nach Runge und Precht das höchste Atomgewicht besitzt, sich wirklich dissoziiert. (Der Vortrag wurde am 5. Juni 1903, vor der Entdeckung Ramsays, gehalten.) Vf. bespricht dann die Eigenschaften des Radiums und die drei von ihm ausgesandten Arten Strahlen, die er als Elektronen, als Materie minus Elektron, also als positiv geladene schwere Atome und als sekundäre Wirkungen nach Art der Röntgenstrahlen unterscheidet. Er beschreibt sodann die Scintillation genannte Erscheinung, die ein Radiumpräparat auf einem Sidotblendeschirm hervorruft. Die Erscheinung rührt wahrscheinlich her von dem Anprall der positiven Ionen. — Mit dem Begriff der Materie verbinden wir den der Trägheit. Die Trägheit der Elektronen rührt vielleicht von ihren elektrodynamischen Eigenschaften her. Aber wenn man den Schluß zieht, daß alle Atome aus Elektronen bestehen, ist eben auch ihre Trägheit elektrodynamischen Ursprungs, also ohne materielle Basis. Beständig gehen Atome in Elektronen über, beim Reiben einer Glasstange, im Sonnenschein und im Regentropfen, im Blitz und in der Flamme. Vielleicht besteht das Ende der jetzigen Welt, in der Auflösung der scheinbaren Materie in Protyl, dem formlosen Nebel. *Bdl.*

N. Beketow. Über die chemische Energie und die am Radium beobachteten Erscheinungen [3]). — Im wesentlichen werden die in diesem Journal [4]) schon veröffentlichten Ansichten des Vfs. über die Dynamik

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 115—132. — [2]) Kongreß für angewandte Chemie, Berlin; Chem. News. 87, 277—281. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 189—197. — [4]) Daselbst 12, 1.

chemischer Vorgänge zusammengefaßt und mit den am Radium beobachteten Erscheinungen in Einklang zu bringen gesucht. Die Atome aller Elemente entstehen aus einem Urstoff von großem Energiegehalt, und ihre Bildung wird durch das periodische System bestimmt. Bei der Bildung der Atome wird Energie verbraucht, doch um so weniger, je größer die Anhäufung des Urstoffs ist. Es besteht eine Grenze der Anhäufung des Urstoffs, die auch eine Grenze der Stabilität solcher Anhäufungen ist. Beim Radium ist diese Grenze erreicht und die Atome sind deshalb in labilem Gleichgewicht. Auf diese Weise kann man ihren Zerfall mit gleichzeitiger Energieabgabe erklären. Zum Vergleich werden die Selbstzersetzungen endothermer Verbb., wie des TeH_2 und H_2O_2 herangezogen und die Zerstäubung des Goldes durch den elektrischen Strom erwähnt. *Kpn.*

Johannes Stark. Die Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome. 8°. VII und 57 Seiten. Braunschweig 1903. Preis 1 Mk. 50 Pf. — Die Annahme, daß die elektrischen Erscheinungen an einen materiellen Träger geknüpft seien, der wie die ponderable Materie atomistisch gegliedert ist, gewinnt immer mehr an Boden, da durch sie die Erscheinungen der Elektrolyse, der Kathodenstrahlen, des Zeemaneffektes, der Luftelektrizität, der Radioaktivität u. a. die einfachste Erklärung finden. Daneben findet die Annahme immer weitere Verbreitung, daß die materiellen Atome der gewöhnlichen Elemente nicht unzerlegbar seien, sondern die Atome der Elektrizität, die Elektronen, zu Bestandteilen haben. Der Vf., der selbst auf diesem Gebiete durch Aufdeckung gewisser Beziehungen und Aufstellung kühner aber nicht unwahrscheinlicher Hypothesen tätig gewesen ist, bringt eine sehr empfehlenswerte Zusammenstellung der Tatsachen und Theorien dieses Gebietes. *Bdl.*

Henry Wilde. Über den Zerfall von Elementen in ihre letzten Bestandteile und über die freiwillige molekulare Aktivität des Radiums [1]. — Der Vf. weist darauf hin, daß die Eigenschaften des Ra verschiedene Voraussagungen und Forderungen bestätigen, welche er auf Grund seiner Theorie über die *Entstehung der Elemente* gemacht hatte. *M.*

Filippo Re. Hypothese über die Natur der radioaktiven Körper [2]. — Die Teilchen, aus welchen die Atome sich aufbauen, sollen einst im freien Zustande eine sehr feine nebelartige Natur besessen und sich dann um gewisse Konzentrationszentren gesammelt haben. Sie gleichen also „sehr kleinen Sonnen". Die nicht radioaktiven Atome sind erloschene Sonnen, während diejenigen der radioaktiven Elemente die größten, noch nicht erloschenen Sonnen repräsentieren, was auch ihrem sehr hohen Atomgewichte entspricht. Diese noch nicht erloschenen Sonnen strahlen also noch Energie aus, wobei sie sich zusammenziehen. *M.*

P. Lenard. Über die Absorption von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit [3]. — Es wurde die Absorption von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit in einigen Gasen, CO_2, Ar, H_2 und Luft, untersucht. Allen vier untersuchten Körpern ist es gemeinsam, daß die Absorption beim Fortschreiten von den größten zu immer

[1]) Chem. News **88**, 190. — [2]) Compt. rend. **136**, 1393—1395. — [3]) Ann. Phys. **12**, 714—744.

kleineren Strahlgeschwindigkeiten wächst, und zwar zunächst in immer steigendem Maße. Sinkt die Geschwindigkeit von der des Lichtes auf $^1/_{100}$ derselben herab, so steigt das Absorptionsvermögen auf das Millionenfache. Das individuelle Verhalten der Materie, welches bei großen Geschwindigkeiten meist nur andeutungsweise zu erkennen ist, tritt bei geringen Geschwindigkeiten mehr und mehr hervor. Aus der Ausbreitungsweise der Kathodenstrahlen in der Materie geht hervor, daß jedes Atom einen bestimmten Raum beansprucht, in den ein anderes Atom nicht hineindringen kann, und daß die Atome innerhalb ihrer Volumina noch einen Aufbau aus feineren Bestandteilen (Dynamiden) aufweisen müssen. Ein Strahl von genügender Geschwindigkeit kann Tausende von Atomen frei durchqueren, ohne daß sich seine Geschwindigkeit wesentlich änderte. Die Absorption der Kathodenstrahlen muß als Wirkung der Kraftfelder der Dynamiden aufgefaßt werden. *M.*

R. Abegg. Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen [1]). — Allen Elementen schreibt der Vf. neben den Normalvalenzen mit den Werten 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1 in den sieben Gruppen des periodischen Systems Kontravalenzen zu, so daß die Summe der Normal- und Kontravalenzen 8 ist. In der achten Gruppe, zu welcher auch die Edelgase gehören, ist die Normalvalenz 0. Die Kontravalenzen sind um so wirksamer, je höher das Atomgewicht des Elementes ist, beim Jod also mehr als beim Fluor. Die positiven Kontravalenzen der Nichtmetalle sind stärker als die negativen Kontravalenzen der Metalle, was damit zusammenhängt, daß die negativen Elektronen weit leichter sich frei bewegen als die positiven. Immerhin sind auch die negativen Kontravalenzen der Metalle wirksam, z. B in den Amalgamen und in den komplexen Kationen. Die Anionen der Sauerstoffsäuren, z. B. SO_4'', werden dadurch zusammengehalten, daß das Säureanhydrid, z. B. SO_3, von dem Sauerstoffion durch dessen positive Kontravalenzen festgehalten wird. Das Lösungsmittel ist mit den Ionen und den undissoziierten Molekülen verbunden. In den undissoziierten Molekülen nimmt der Vf. nicht eine Bindung der Atome durch elektrostatische Anziehung an, sondern direkte Anziehung. *Bdl.*

Ludwig Zeschko. Neue chemische Theorie [2]). — Vf. gibt in dieser Mitteilung einen Teil der ersten Hälfte eines Buches, das demnächst unter gleichem Titel erscheinen soll. Seine Theorie ist eine Verschmelzung der dualistischen Auffassung mit der unitarischen Strukturtheorie. *Tr.*

Wilhelm Vaubel. Stereochemie und Energetik [3]). — Vf. wendet sich gegen die energetische Auffassung, die u. a. besonders von Ostwald gelehrt wird, und weist darauf hin, daß Ostwald früher ein eifriger Anhänger der Stereochemie war. Vf. ist der Ansicht, daß im weiteren Ausbau der Stereochemie die nächste große Aufgabe der Chemie liegt. *Op.*

W. u. N. Beketow. Gegenseitige Einwirkung der Haloidsalze im Schmelzfluß [4]). — Noch bevor die Verbindungswärmen der meisten

---

[1]) Videnskabselskabets Skrifter I. Mathematisk-naturv. Klasse 1902, Nr. 12, Christiania. — [2]) J. pr. Chem. [2] **68**, 120—129. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 1149—1151. — [4]) St. Pétersb. Acad. Bull. [5] **18**, 183—199.

Elemente bestimmt waren, wurde von N. Beketow die Regel aufgestellt, daß sich bei chemischen Rkk. möglichst gleiche Massen zu vereinigen suchen, d. h. Elemente mit hohem Atom- bezw. Äquivalentgew. sich mit solchen von hohem Atomgew. zu vereinigen suchen. Auch die Stabilität einer Verb. wird von der Verschiedenheit der Äquivalentgew. der Atome beeinflußt. In der Reihe H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te fällt die Dissoziationstemperatur von H_2O zu H_2Te, wobei die letzte Verb. schon bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert. In vorliegender Arbeit wird der Einfluß des Äquivalentgew. auf den Gang der Rk. untersucht; zur Untersuchung wurden die Haloidsalze gewählt, da sie keine komplexen Salze bilden und bei der Einwertigkeit der Elemente die Rk. einfach verlaufen muß. Um die Zusammensetzung der Schmelze zu bestimmen, wurde ihre Lösungswärme bestimmt und mit den bekannten Lösungswärmen der Komponenten verglichen. Die Resultate stimmen im allgemeinen mit den von Ostwald [1]) erhaltenen überein. Frisch bereitete Schmelzen besitzen eine geringere Lösungswärme als das Gemenge der Salze; mit der Zeit aber, namentlich beim Erwärmen, nähern sie sich wieder dem Gemenge und haben dieselbe Lösungswärme. Je größer die Verschiedenheit der Atomgew. ist, um so kleiner ist die Jodmenge, die an ein Element mit kleinem Atomgew. gebunden wird. Im System Li, Na, J, Cl kommen auf Li 6 Proz. J, zwischen Li und Cs — 1 Proz. J auf Li, zwischen Na und K — 22 Proz. J auf Na, zwischen Na und Cs — 4 Proz. J auf Na, zwischen K und Cs — 19 Proz. J auf K. Diese Werte sind aus den Lösungswärmen berechnet und sind vielleicht nicht absolut richtig, jedenfalls wird durch mögliche Korrektionen das allgemeine Bild nicht verändert und die Prozz. der Verteilung werden dieselben bleiben. *Kpn.*

Internationale Atomgewichte von 1903. Nach den Beschlüssen der internationalen Atomgewichts-Kommission herausgegeben von Karl Seubert. 2 Blatt in Plakatform. Leipzig, Breitkopf u. Härtel. Preis 1 Mk. — Die Tabelle dient zum Anschlag im Hörsaal und Laboratorium. Jedes Blatt ist 89 cm hoch und 65 cm lang; die ganze Tabelle also 130 cm lang. Die Buchstaben und Zahlen sind 3 cm hoch. Es werden Tabellen mit der Norm H = 1 und solche mit der Norm O = 16 herausgegeben. *Bdl.*

F. W. Clarke, K. Seubert, T. E. Thorpe. Bericht der internationalen Atomgewichtskommission [2]). — Über die grundlegende Frage der Basis der Atomgewichte hat die Kommission keine Entscheidung getroffen, sondern sie gibt ihrem Bericht eine Tabelle bei, in der die Zahlen für die Atomgewichte, sowohl auf O = 16 wie H = 1 bezogen, mitgeteilt werden, in der Hoffnung, daß mit der Zeit eine der beiden Normen die andere verdrängen wird. Die Tabelle stimmt in ihren meisten Einzelheiten mit der durch die Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Beginn des Jahres 1902 veröffentlichten überein. Bei folgenden Elementen werden die angegebenen Zahlen begründet: Antimon, Germanium, Lanthan, Palladium, Quecksilber, Radium, Selen, Uran, Wasserstoff, Zinn und Zirkonium. *Op.*

---

[1]) J. pr. Chem. **25**, 1. — [2]) Ber. **36**, 5—10; Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1—5; Chem. News **87**, 78—79; Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 241—245.

W. Ostwald. Bericht der internationalen Atomgewichstkommission nebst Bemerkungen [1]). — Im Anschluß an den Abdruck des Berichts des Arbeitsausschusses der großen internationalen Kommission erhebt Ostwald gegen den Arbeitsausschuß den Vorwurf, daß er nicht den unzweideutigen Beschluß der großen Kommission, nämlich die Tabelle für O = 16 herauszugeben, ausgeführt hat. *Op.*

Karl Seubert. Der Bericht der internationalen Atomgewichtskommission von 1903. Eine Entgegnung an Herrn W. Ostwald [2]). — Vf. wendet sich gegen die von Ostwald an dem Bericht der Kommission geübte Kritik. Der Bericht der Kommission enthält nach dem Vf. nur Vorschläge. Die Kritik Ostwalds beschäftige sich statt mit der Hauptsache mit nebensächlichen Förmlichkeiten und Kompetenzfragen. *Op.*

Clemens Winkler. Internationale Atomgewichte 1903 [3]). — Entgegen einer früheren Ansicht spricht sich hier Cl. Winkler für die Basis H = 1 aus und setzt die Gründe für sein Verhalten auseinander. Er erklärt die Abrundung des Atomgewichtes des H von 1,0076 auf 1,01 für unzulässig und hebt hervor, daß die Atomgewichte der meisten Elemente nicht aus ihren Sauerstoff-, sondern aus ihren Halogenverbb. abgeleitet sind. Der eigentliche und hauptsächlichste Grund, welcher die Befürwortung der Sauerstoffnorm veranlaßt hat und fast nirgends Erwähnung findet, liegt nach ihm in dem Wunsche, die im Gebrauche stehenden physikalischen Konstanten unverändert erhalten zu sehen. Nach dem Vf. hat die Abänderung der bisher gebräuchlichen Basis H = 1 aus Bequemlichkeit und nicht aus wissenschaftlichen Gründen stattgefunden. *Op.*

H. Landolt und W. Ostwald. Fünfte Mitteilung der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte [4]). — Bezüglich des Einwandes von Cl. Winkler gegen die Abrundung des Atomgewichtes 1,0076 auf 1,01 für Wasserstoff bemerken die Vff., daß durch diese Abrundung bei Elementaranalysen kein größerer Fehler als 0,02 Proz. (mit Ausnahme von CH_4, wo er auf 0,04 steigt) hervorgerufen wird, und weisen darauf hin, daß Winkler selbst früher Abrundungen von Atomgewichten vorgenommen hat, welche einen weit höheren Fehler bedingen. Die Vff. widerlegen die Ausstellungen Winklers gegen O = 16 als Atomgewichtsbasis, für die sich in der großen internationalen Atomgewichtskommission die Mehrheit ausgesprochen hat. *Op.*

Clemens Winkler. Bemerkung zur fünften Mitteilung der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte [5]). — Vf. betont nochmals, daß die Kommission nicht zur Entscheidung über die Atomgewichtsbasis, sondern eigentlich zur Festsetzung der Atomgewichte für den praktischen Gebrauch einberufen war. Die vom Vf. benutzten abgerundeten Atomgewichte, auf die die Kommission sich beruft, entstammen einer Zeit, in der nur auf ganze oder halbe Zahlen abgerundete Atomgewichte im Gebrauch waren. Die Atomgewichte der Halogene können auch auf andere Art als durch Ableitung aus O-Verbb. bestimmt werden. *Op.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 634—639; Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 257—260. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 45—47. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 918—920. — [4]) Ber. **36**, 3759—3766. — [5]) Daselbst, S. 4299—4302.

F. W. Küster. Zur Tabelle der „internationalen Atomgewichte“ für 1903 [1]). — Vf. weist darauf hin, daß von den beiden Tabellen der Kommission die meisten ganzen Zahlen die Tabelle mit O = 16 enthält. Durch eine Umfrage hat sich Vf. überzeugt, daß die Physiker an ihrer Grundlage O = 16 festhalten werden. Am Schluß hebt Vf. aus dem Bericht der Kommission den Satz hervor, daß jede Zahl mit der letzten *bedeutsamen* Decimale aufgeführt wird. *Op.*

F. W. Clarke. Zehnter Bericht der Atomgewichtskommission. [Im Jahre 1902 veröffentlichte Bestimmungen] [2]). — Besprochen werden die Atomgewichtsbestimmungen von J, Ca, Se, Te, La, Yb, U und Ko. *Op.*

Theodore William Richards. Die Inklusion und Okklusion von Lösungsmitteln durch Kristalle [3]). — Wie Versuche des Vfs. zeigen, ist es unmöglich, bei Atomgewichtsbestimmungen genaue Resultate zu erhalten, wenn man Salze mit Kristallwasser benutzt. Der Kristallwassergehalt nimmt entsprechend der Feinheit des Pulvers ab. Je feiner also das Pulver wird, um so größer wird die Oberfläche und damit die Adsorption von Wasser. Man muß die Salze entweder schmelzen und die Oberfläche der Schmelze mit den Dämpfen von NH_4-Salzen bestreichen lassen oder noch besser in einer absolut trockenen Atmosphäre sublimieren. *Op.*

C. Runge. Über die spektroskopische Bestimmung des Atomgewichtes [4]). — Zwischen den Linienspektren der Elemente und ihren Atomgewichten bestehen Beziehungen, und zwar ist der Bau eines jeden Spektrums ein regelmäßiger, wenn man die Linien gruppenweise in sogenannte Serien zusammenfaßt. Für die zahlreichen anderen Linien, die sich nicht zu Serien ordnen lassen, gibt es gewisse Kriterien, um sie von Element zu Element aufeinander zu beziehen. Solche Kriterien sind u. a. Aussehen und Verhalten der Linien, das Gesetz konstanter Schwingungsdifferenzen und das Verhalten der Linien im magnetischen Felde. Hat man die entsprechenden Linien einer Familie von Elementen gefunden, so sind die Schwingungszahlen eine glatte Funktion des Quadrats des Atomgewichts, und es ist so möglich, das Atomgewicht eines Elementes aus den Atomgewichten verwandter Elemente zu bestimmen. Vf. erhält nach dieser Methode für Radium das Atomgewicht 257, für das Frau Curie den Wert 225 gefunden hat. *Op.*

A. J. Batschinski. Ein Versuch, die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente physikalisch zu erklären [5]). — Ausgehend von der Hypothese, daß die Atome sich in einem Schwingungszustande befinden, und die Größe der Schwingungsperiode die Eigenschaften des Elementes charakterisiere, und daß letztere Größen bei verwandten Elementen in einfachen Beziehungen zueinander stehen, berechnet Vf. die Schwingungsperiode unter der Annahme, als ob ein reibungsloses Atom einer anziehenden Kraft unterworfen sei, zu $\pi \sqrt{m/g}$, worin m das Atomgewicht und g ein konstanter Kraftkoëffizient ist. Es ergibt sich, daß viele verwandte Elemente die harmonischen Beziehungen zwischen den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten zeigen. Aus

[1]) Chemikerzeit. 27, 213—214. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 223—231. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 189—192. — [4]) Ber. Phys. Ges. 5, 313—315; Physik. Zeitschr. 4, 752—754. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 43, 372—375.

dieser Theorie leitet Vf. Beziehungen auf die Struktur der Spektra der Elemente ab. *Op.*

Karl Seubert. Über die Stellung des Tellurs im natürlichen System der Elemente [1]). — Da das Tellur nach allen Atomgewichtsbestimmungen ein höheres Atomgewicht als Jod besitzt, hat man versucht, das Tellur im periodischen System von seinen Verwandten Se und S zu trennen und es hinter das Jod gestellt. Retgers hat, veranlaßt durch das Zusammenkristallisieren von Kaliumtellurat und Kaliumosmiat, das Tellur in die Gruppe der Platinmetalle aufgenommen und Erdmann hat es in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie zwischen Ruthenium und Osmium eingereiht. Vf. hält diese Versuche für verfehlt. Trotz des höheren Atomgewichts gehört das Tellur vor das Jod, weil nur so seine Eigenschaften und sein Verhalten durch seinen Platz im periodischen System bedingt erscheinen. *Op.*

Paul Köthner. Notiz über das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsrechnungen überhaupt [2]). — Vf. wendet sich gegen die Ausführungen Seuberts, dessen Atomgewicht für Tellur = 126,6 (H = 1) durch mehrere Kürzungen der Originalzahlen entstanden und sicher zu niedrig ist. Vf. hebt hervor, daß bei Atomgewichtsbestimmungen das Endergebnis aus den genauen Mittelwerten der nach verschiedenen Methoden gefundenen Originalzahlen abzuleiten ist und nicht aus gekürzten Originalzahlen. Nach einer unveröffentlichten Dissertationsschrift von K. Heberlein in Basel beträgt das Atomgewicht des Te = 126,03 (H = 1). Das von Heberlein verwandte Material war nach der spektroskopischen Untersuchung des Vffs. vollkommen rein. Eine Erklärung für die abweichenden Werte Heberleins ist noch nicht gefunden. Der Mittelwert aller seither bekannten Atomgewichtsbestimmungen ist nach dem Vf. Te = 126,71 (H = 1). *Op.*

Karl Seubert. Notiz über das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsrechnungen überhaupt [3]). — In dieser Entgegnung bemerkt Vf., daß für die Zwecke seiner Arbeit bezüglich der Stellung des Tellurs im periodischen System die abgerundeten Werte für das Atomgewicht genügten. Die Ermittelung des wahrscheinlichsten Wertes eines Atomgewichtes aus einer Reihe von Bestimmungen besteht nicht einfach im Ziehen des arithmetischen Mittels aus den vorliegenden Zahlen, sondern in einer kritischen Auswertung des Materials, bei der stets die subjektive Auffassung eine Rolle spielen wird. *Op.*

Reginald J. Hughes. Beziehungen zwischen den Atomgewichten [4]). — Unter der Annahme, daß die Elemente aus Aggregaten von Korpuskeln bestehen, die nach Typen angeordnet sind, welche den zusammengesetzten Radikalen der organischen Chemie entsprechen, werden Beziehungen ermittelt zwischen diesen Radikalen und den Elementen, welche die Berechnung von Atomgewichten der letzteren ermöglichen sollen. *Op.*

W. A. Tilden. Die spezifischen Wärmen der Metalle und die Beziehung zwischen den spezifischen Wärmen und dem Atomgewicht [5]). —

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 246—250. — [2]) Daselbst 34, 403—409. — [3]) Daselbst 35, 205—209. — [4]) Chem. News 88, 298—299. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. 71, 220—221.

Vf. hat die mittleren spezifischen Wärmen für Al, Ni, Co, Ag u. Pt für bestimmte Temperaturintervalle bestimmt. Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich, daß die Annahme von der konstanten Atomwärme beim absoluten Nullpunkt unhaltbar ist. Weiter wurde, um den Unterschied des Einflusses der Temperatur auf die spezifischen Wärmen, der bei Ag sehr gering, bei Ni stark ist, zu erklären, die mittleren spezifischen Wärmen von NiS und Ag_2S bestimmt. Der mittlere Betrag der spezif. Wärmen von Ag_2S ist für alle Temperaturintervalle kleiner als der von NiS. Hieraus läßt sich jedoch kein Schluß ziehen, solange der Einfluß der Temperatur auf die spezif. Wärme von S nicht bekannt ist. *Op.*

J. Traube. Die physikalischen Eigenschaften der Elemente vom Standpunkte der Zustandsgleichung von van der Waals [1]. — Im Anschluß an frühere Untersuchungen, in denen Vf. gezeigt hat, daß die Zustandsgleichung von van der Waals auch für den homogenen flüssigen Zustand gültig ist, sucht Vf. die Gleichung in dieser Arbeit auch auf den festen Zustand anzuwenden. Er berechnet für eine Anzahl Elemente die Konstanten b und a. Es ergibt sich, daß die Größe $v - b$ — das Covolumen — mit wachsendem Volumen bei den Metallen steigt. Beim Vergleich der von Richards für den inneren Druck aus spezifischer Wärme und Ausdehnungskoëffizienten berechneten und der vom Vf. ermittelten Zahlen zeigt es sich, daß die erhaltenen Zahlen proportional sind. Da die vom Vf. berechneten Werte $^1/_3$ der von Richards angegebenen Zahlen sind, schließt Vf., daß $^1/_3$ der einem festen Metall zugeführten Wärme zur Überwindung des inneren Drucks, $^2/_3$ zur Erhöhung der lebendigen Kraft der Moleküle verwandt werden. Weiter berechnet Vf. den Ausdehnungskoëffizienten des Covolumens zu $^1/_{273}$. — Weitere physikalische Eigenschaften der Elemente, die der Vf. vom Standpunkt der Zustandsgleichung aus betrachtet, sind Elastizität, Härte, Smp. und Sdp., Kompression und Weglänge der Atome. *Op.*

Holland Crompton. Die atomare latente Schmelzwärme der Metalle vom kinetischen Standpunkt betrachtet [2]. — Ausgehend von der Tatsache, daß der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand mit einem beträchtlichen Verlust kinetischer Energie verbunden ist, und daß bei einatomigen Gasen die kinetische Energie pro Grad Celsius um 2,96 cal. zunimmt, entwickelt Vf. das Gesetz, daß bei Flüssigkeiten, deren Moleküle einatomig sind, der Ausdruck $A.r/t$ den Wert 2,96 besitzen muß, worin A das Molekular-(in diesem Falle das Atom-)Gewicht und r die latente Erstarrungswärme bedeutet. Die berechneten Werte sind Na = 1,98, K = 1,84, Cu = 2,32, Ag = 2,37, Au = 2,41, Zn = 2,67, Cd = 2,58, Hg = 2,41, Al = 2,33, Th = 2,61, Sn = 3,05, Pb = 2,24, Pd = 2,18, Pt = 2,58, Ga = 4,67, Bi = 4,82. Die Werte schwanken also zwischen 1,84 und 3,05. Ob Ga und Bi deswegen aus der Reihe fallen, weil sie nicht einatomig sind, oder aus einem anderen Grunde, kann zurzeit nicht entschieden werden. *Op.*

John G. MacKendrick. Die Größe des organischen Moleküls [3]. — Vf. gelangt zu der Schätzung, daß das kleinste organisierte Teilchen,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 413—426. — [2]) Chem. News **88**, 237. — [3]) British Association, Glasgow (1901); Naturw. Rundsch. **18**, 455—458.

das gesehen werden kann, etwa 1250 Mol. enthält. Ein „Biophor", die Lebenseinheit nach Weismann, enthält etwa 125 Mol., wovon die Hälfte aus W. besteht. Es ergibt sich aus diesen Zahlen, daß die Anzahl der Mol., die in dem kleinsten befruchteten Ei vorhanden sind, etwa $12 . 10^{12}$ ist. Diese Zahl ist so groß, daß die Menge der in ihrer Anordnung möglichen Kombinationen mehr als ausreichend ist, um die Mannigfaltigkeit der im befruchteten Ei vorhandenen Anlagen zu erklären. Maxwell war früher zu kleineren Zahlen gelangt und hatte deshalb in Zweifel gezogen, ob die Eigenschaften des Keimes als die eines rein materiellen Systems angesehen werden können. *Bdl.*

L. Errera. Über die Grenze der Kleinheit der Organismen [1]. — Es wird die Frage diskutiert, ob es Organismen gibt, die im Verhältnis zu den kleinsten Mikroben ebenso klein sind, wie diese im Verhältnis zu den großen Tieren und Pflanzen. Das ist nicht anzunehmen. Ein Molekül vom Molekulargewicht M hat etwa das Gewicht $8{,}6\, M . 10^{-26}$ mg. Aus dem Schwefelgehalt der Organismen kann man schließen, daß ein sehr kleiner sichtbarer Organismus, z. B. Micrococcus prodigiosus, 10000 Atome Schwefel enthält. Aus dem Molekulargewicht des kristallisierten Eiweiß, nach Hofmeister $C_{450}H_{720}N_{116}S_6O_{140}$, ergibt sich die Zahl der Moleküle im Micrococcus prodigiosus zu 30000. Es ist demnach sehr unwahrscheinlich, daß Organismen existieren, die einige hundertmal kleiner sind als diejenigen, die wir kennen. *Bdl.*

Wilhelm Hallerbach. Einheitliche Schreibweise einiger chemischer Formeln [2]. — Vf. befürwortet bei einer Anzahl von Verbindungen — insbesondere von Al, Fe und Co —, bei denen bis jetzt Doppelformeln, wie Al_2Cl_6, Cr_2Cl_6 u. Fe_2Cl_6 üblich waren, die Untersuchungen Werners [3]) zu berücksichtigen und statt ihrer die einfachen Formeln, z. B. auch bei den Alaunen die Schreibweise $AlK(SO_4)_2 . 12\, H_2O$ zu benutzen. Das gleiche gilt für Kupfer- und Quecksilberchlorür u. s. w. *Op.*

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Henri Moissan. Beschreibung eines neuen Apparates zur Darstellung reiner Gase [4]. — Um die Schwierigkeiten beim Trocknen und Reinigen von Gasen zu umgehen, schlägt Verfasser zur Darstellung reiner Gase vor, sie durch Apparate zu schicken, die mit flüssiger Luft gekühlt sind, welche zuerst das Wasser, sodann event. vorhandene andere Verunreinigungen kondensieren. Ist das Gas flüchtiger als Luft, so kann man zunächst den größten Teil der Luft mit Hilfe einer Quecksilberpumpe und durch Kondensation entfernen. Der Apparat wird ausführlich beschrieben. Es werden auf diese Weise Kohlendioxyd, Chlor- und Jodwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Stickoxyd rein dargestellt. Durch Einschalten genügend vieler Kondensationsapparate, die auf die verschiedenen entsprechenden Temperaturen abgekühlt werden, gelingt es, eine vollständige Trennung der verschiedenen

[1]) Rec. de l'Inst. bot. Bruxelles 6, 73—82; Naturw. Rundsch. 18, 430—431. — [2]) Chemikerzeit. 27, 920. — [3]) JB. f. 1897, S. 711. — [4]) Compt. rend. 137, 363—369.

Produkte herbeizuführen. So konnten bei der Darstellung von Stickoxyd aus Kupfer und Salpetersäure durch Abkühlen der drei Kondensationsgefäße auf bezw. — 60°, — 100° und — 182° das Eis, Stickoxydul und Stickstoffdioxyd für sich isoliert werden. *W. H.*

Theodore William Richards u. Kenneth Lamartine Mark. Ein Apparat zur Messung der Gasausdehnung durch Temperaturerhöhung unter konstantem Druck [1]). — Verfasser beschreiben einen neuen Apparat zur Bestimmung der Volumenänderung von Gasen bei konstantem Druck. Vorzüge des Apparates sind: Gleiche Temperatur des gesamten Apparates, Druckmessung innerhalb 0,01 mm, Vermeidung konstanter Fehler durch Ausführung verschiedener Messungen unter gleichen Bedingungen. Als Temperaturfixpunkte dienten der Schmelzpunkt des Eises und der Umwandlungspunkt des Natriumsulfatdekahydrates = 32,38°. Der Apparat gestattet eine Genauigkeit von 1:3600, wie sich durch Vergleich der so erhaltenen Zahlen für Wasserstoff mit denen herausstellte, die bei konstantem Volumen erhalten waren. Der Ausdehnungskoëffizient ergab sich für Wasserstoff im Mittel = 0,003 659, für Stickstoff = 0,003 660. Für Kohlendioxyd wurde der stark abweichende Wert 0,003 727 erhalten. *W. H.*

W. Nernst. Über Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen [2]). — Verfasser hat nach dem Victor Meyerschen Luftverdrängungsverfahren Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen in einem kleinen Iridiumapparat, der in einem elektrischen Iridiumwiderstandsofen bis auf 2000° gebracht werden konnte, ausgeführt. Die Temperaturmessung geschah photometrisch. Zum Abwägen der äußerst kleinen Substanzmenge diente eine Wage folgender Konstruktion: Ein Glasfaden trug nach Art einer Briefwage als Schneide einen Quarzfaden, dessen Torsion mittels eines Zeigers, in den der Glasfaden auslief, an einer Skala abgelesen wurde. Die Wage wurde mit einem genau abgewogenen Platindrahte geaicht. Es konnten noch die Tausendstel mg abgelesen werden. Verfasser bestimmte die Dampfdichte von Kohlensäure, W., Quecksilber, Chlornatrium und Chlorkalium. Dieses ergab 81 bis 85, Chlornatrium 60 bis 63. Beide Salze besitzen also einfache Molekulargröße. Daß beide, wie auch das Quecksilber, zu hohe Werte lieferten, liegt an der explosionsartig schnellen Vergasung. Es wird ein kleiner Teil der Substanz in den kälteren, kapillaren Teil des Iridiumapparates mitgerissen, infolgedessen erscheint der Ausschlag zu klein, das Mol. Gewicht zu groß. *W. H.*

William Ramsay und Bertram D. Steele. Die Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen; ein Versuch, ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen [3]). — Die ausführliche Untersuchung stützt sich auf Arbeiten von D. Berthelot [4]) über genaue Bestimmung der Mol. Gewichte von Gasen: Man bestimmt die Gasdichte und Kompressibilität bei niedrigen Drucken; unter der Annahme, daß die Kompressibilität eine lineare Funktion des Druckes ist, berechnet man den Wert des Produktes pv bei dem Drucke 0; enthalten gleiche Volume gleichviel

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 475—486. — [2]) Göttinger Nachrichten 1903, S. 75—82; Zeitschr. Elektrochem. **9**, 622—628. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 348—378. — [4]) Compt. rend. **126**, 954, 1030, 1415, 1501; JB. f. 1898, S. 7, 8.

Molekeln, so ist das Verhältnis der pv-Werte gleich dem Verhältnis der Dichten. Die Molekulargewichte ergeben sich dann ohne weiteres. Graphisch angewendet: man trägt als Ordinaten den Druck, als Abscissen die Werte pv/P auf; wo die Kurve die Linie $p = o$ schneidet, ist der theoretische Wert pv/P erreicht. Die benutzten Verbb. waren Hexan, zwei Octane, Benzol, Toluol, Äther und Methylalkohol. Auf Reindarstellung wurde die größte Sorgfalt verwendet. Es ergab sich ein Unterschied zwischen gefundenem und dem auf Grund der Werte O = 32, C = 12, H = 1,007 berechneten Molekulargewichte. Da sich der Mangel an Übereinstimmung nicht auf Unreinheit des Materials oder Ungenauigkeit der Versuchsmethode zurückführen läßt, kommen die Vff. nach Verwerfung verschiedener zur Deutung herangezogener Hypothesen (event. Adhäsion der Dämpfe am Glase, partielle molekulare Assoziation der Dämpfe) zu der Schlußfolgerung, daß die Bestimmung der Dampfdichte nicht als Mittel dienen kann, um zu einer Entscheidung betreffs der genauen Atomgewichte der in den Verbb. vorhandenen Elemente zu gelangen. *L.*

John S. Lumsden. Ein neuer Dampfdichteapparat[1]). — Der App. besteht in einem Kölbchen mit seitlichem Ansatz, das von einem Heizmantel umgeben ist und mit Hilfe eines Hahnes mit einem Manometer in Verbindung steht. Bei konstanstem Vol. und konstanter Temperatur wird direkt die Druckänderung abgelesen. Die Substanz muß schnell vergast werden und die Ablesung schnell erfolgen, bevor im Kölbchen Diffusion eintritt. Barometerablesung ist unnötig. Die Bestimmung ist außerordentlich schnell und bequem auszuführen. Bei einer Reihe von Messungen, bei denen die DD. verschiedener organischer Verbb. und von W. mit vorzüglicher Genauigkeit sich bestimmen ließen, dienten als Heizfl. die Dämpfe von W., Xylol, Anilin, Nitrobenzol und Chinolin. Bei Temperaturen über 200° wurde folgende vergleichende Methode angewandt: Eine bestimmte Menge von Natriumbicarbonat wurde in den App. gebracht und der Druck gemessen, sodann wurde der Druck berechnet, den das Molekulargewicht des Salzes in Milligramm ausüben würde. Bestimmte man noch den Druck, den eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Substanz ausübte, so ließ sich das Molekulargewicht des betreffenden Körpers berechnen. Auch auf diese Weise wurden die DD. mehrerer schwer flüchtiger Stoffe wie hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, Quecksilber, Sublimat und einiger kristallwasserhaltiger Salze mit guter Übereinstimmung ermittelt. Da die Ausführung der Messung von dem im Kolben herrschenden Anfangsdrucke unabhängig ist, kann man auch im luftverdünnten Raum arbeiten. Es wird eine zu diesem Zwecke angebrachte kleine Modifikation des App. beschrieben. *W. H.*

F. Emich. Über die Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen. I. Mitteilung[2]). — Die Bunsensche Gleichung für die Beziehung zwischen Ausströmungszeit eines Gases und Dichte nimmt für den Fall, daß ein und dasselbe Gas bei verschiedenen Temperaturen aus einer feinen Öffnung ausströmt, die Form an $D^2/T =$ konst., worin D die Ausflußzeit, T die absolute Temperatur bedeutet. Die Versuche

[1]) Chem. Soc. J. **83**; **84**, 342—349. — [2]) Monatsh. Chem. **24**, 747—764.

wurden in einer modifizierten Form der Bunsenschen Anordnung im elektrisch geheizten Porzellan-, Platin- und Iridiumrohr, dessen Temperatur pyrometrisch gemessen wurde, mit trockener Luft ausgeführt. Die Messung der Zeiten geschah mechanisch. Im Porzellanrohr waren die D_2/T-Werte annähernd konstant. Die Abweichungen sind auf Veränderung der Größe der Ausflußöffnung mit der Temperatur u. a. zurückzuführen. Platin und Iridium erwiesen sich als nicht so brauchbar, vielleicht treten hier Zerstäubungserscheinungen bei den Metallen (Holborn) auf. Die Temperaturen erstreckten sich bis 1400°, in einzelnen Messungen bis zu 1900°. *W. H.*

A. Lidov. Über eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen [1]). — Die Methode beruht auf der Fähigkeit des metallischen Mg und Mn im glühenden Zustande Gase zu okkludieren. Ein abgemessenes Volumen des Gases wird bei mehrmaligem Überleiten über, in einem Röhrchen befindliches, gepulvertes Mg oder Mn von dem Metall gebunden und die Gewichtszunahme des Röhrchens bestimmt. Das Röhrchen wird von außen auf Rotglut erhitzt. Die Versuche des Vfs. mit Cyan, N, CO_2, N_2O, SO_2, NH_3 bestätigen die Anwendbarkeit der Methode. So wurde z. B. für Cyan die Dichte auf H bezogen gleich 25,8 gefunden, während der richtige Wert 26,0 ist. *Kpn.*

A. Lidov. Über den Vorteil, das spezifische Gewicht der Gase auf Wasserstoff als Einheit zu beziehen [2]). — Vf. bespricht die Unbequemlichkeiten, welche die Beziehung der Dichte der Gase auf Luft als Einheit mit sich bringt, da ihre Zusammensetzung variabel und ihre Dichte verhältnismäßig hoch ist und schlägt den Wasserstoff als Einheit vor. *Kpn.*

G. Claude und E. Demoussy. Über die Trennung von Gasgemischen durch die Zentrifugalkraft [3]). — Da in letzter Zeit mehrfach Untersuchungen über die Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff der Luft mittels der Zentrifugalkraft veröffentlicht wurden, wiederholten Vff. frühere Versuche über das gleiche Thema, die seinerzeit nur negative Resultate ergeben hatten, mit allen Kautelen. Es gelang jedoch auch hier nicht, bei einer Röhrenlänge von 50 cm und einer Winkelgeschwindigkeit von 3600 Umdrehungen in der Minute, irgend eine merkliche Trennung selbst im Falle Wasserstoff-Kohlendioxyd zu bewerkstelligen, wo also die DD. der beiden Gase außerordentlich verschieden waren. *W. H.*

A. Lange. Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäßen für verflüssigte Gase [4]). — Vf. hat für eine Reihe von verflüssigten Gasen die Verteilung von Gas und Fl. in den vorschriftsmäßig gefüllten Transportgefäßen bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Hierbei verkleinerte sich mit steigender Temperatur der Gasraum, bis bei einer bestimmten Temperatur das ganze Volumen von Fl. erfüllt ist. Für flüssige Kohlensäure beträgt sie 22°, für Ammoniak 62°, für Schwefeldioxyd 65°, für Chlor 101°. Die erhaltenen Resultate werden graphisch dargestellt. Bei —30° ist der Gasraum bei der Kohlensäure am größten, um mit steigender Temperatur rapide abzunehmen. Von

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 1239—1245. — [2]) Daselbst, S. 1245—1246. — [3]) Compt. rend. 137, 250—252. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 511—514.

— 22° an übertrifft der Gasraum des Chlors diejenigen aller anderen untersuchten Gase. *W. H.*

K. Olszewski. Apparate zur Verflüssigung von Luft und Wasserstoff [1]). — Vf. beschreibt Modifikationen des Hampsonschen Luftverflüssigungsapp., die dem Lindeschen App. gegenüber zur Verwendung im Laboratorium gewisse Vorzüge aufweisen. Ein großer App. erlaubt, bereits nach fünf Minuten flüssige Luft zu gewinnen. Am Tage können 6 bis 12 Liter erhalten werden. Ein zweiter kleinerer App. gestattet in der Vorlesung kleinere Mengen flüssiger Luft in wenigen Minuten darzustellen. Endlich wird noch ein App. zur Verflüssigung von Wasserstoff beschrieben, mit dem es gelang, mit Hilfe von flüssiger Luft in zehn Minuten je gegen 100 ccm flüssigen Wasserstoffes zu erhalten. *W. H.*

A. Schukarew. Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig [2]). — Vf. bestimmt für Isopropylalkohol, Aceton, Methylalkohol und Äthylalkohol die „kritische Wärme", d. h. die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die mol. Menge einer Substanz von Zimmertemperatur in den kritischen Zustand überzuführen. Zur Bestimmung der spez. Wärme diente die Methode von Louguinine. Die gefundenen Zahlen zeigen Abhängigkeit der kritischen Wärme von der schließlichen D. des kritischen Dampfes. Vf. berechnet ferner die Wärmemenge, die der kritischen Wärme entspricht unter der Bedingung, daß der Stoff bei der kritischen Temperatur das Vol. einnimmt, welches sein Dampf bei dem normalen Sdp. besitzt. Ein Vergleich beider Werte für die untersuchten Fll. ergibt, daß der Übergang von dem experimentell bestimmten kleinen Vol. zu dem großen berechneten Vol. Wärme verbraucht. Diese Differenz zwischen berechneter (Q') und gefundener Wärme (Q) stellt nun die innere Zustandsenergie des Dampfes bei der kritischen Temperatur dar. Um diese Werte mit der inneren Energie der entsprechenden „zweiphasigen" Systeme, bei welchen flüssige und gasförmige Phase koëxistieren und als deren Endglied der kritische Zustand erscheint, zu vergleichen, bestimmte Vf. am Ä. auch die innere Energie dieser zweiphasigen Systeme. Aus den mitgeteilten Zahlen, die auch durch Kurven graphisch wiedergegeben werden, folgt, daß der Energievorrat mit wachsender Temperatur abnimmt. Aus der van der Waalsschen Gleichung läßt sich berechnen, daß $(Q' - Q)$ multipliziert mit dem Volumen v eine Konstante sein muß. Diese Beziehung gilt nicht unterhalb der kritischen Temperatur, wohl aber mit genügender Übereinstimmung bei höheren Temperaturen. *W. H.*

J. Traube u. G. Teichner. Ein Versuch über kritische Dichte [3]). — Vff. haben in einem zugeschmolzenen Rohre Chlorkohlenstoff im Thermostaten über die kritische Temperatur erhitzt. In der Fl. befanden sich kleine Schwimmer von verschiedener D. War die Fl. verschwunden, so hielten sich bis zu 10° oberhalb der kritischen Temperatur die Schwimmer noch stundenlang in verschiedenen Höhen schwebend. Die dadurch erwiesenen Dichteunterschiede sind am größten in der Nähe der Stelle, an der sich der Meniskus befunden hatte, und betragen bis über 50 Proz. Die Erscheinung steht im Widerspruch zu der

[1]) Ann. Phys. **10**, 768—772. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 548—562. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 619—622; Ber. Phys. Ges. **5**, 235—237.

Lehre von dem kontinuierlichen Übergang flüssig-gasförmig, wonach bei der kritischen Temperatur die DD. der flüssigen und gasförmigen Phase gleich sind. Sie findet ihre Erklärung in der Hypothese von J. Traube, daß ein Unterschied zwischen den Moll. der Gasphase (Gasonen) und der Fl. (Fluidonen) besteht. Diese sind kleiner als erstere. Homogene Fll. bezw. gesättigte Dämpfe stellen Lsgg. der einen Mol.-Art in der anderen dar. Bei der kritischen Temperatur sind Gasonen und Fluidonen in jedem Verhältnis ineinander l. Die Hypothese erlaubt eine Reihe von Erscheinungen zusammenzufassen und zu erklären, z. B. spez. Wärme von Gasen und Fll. bei konstantem Vol., Verdampfungswärme, Kapillaritätsvorgänge, Theorie der übereinstimmenden Zustände, Realisierung des dritten Vol. von Thomsons Isotherme. *W. H.*

J. Traube. Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie[1]). — Vf. gibt im einzelnen einen Überblick über die Anwendung seiner Hypothese von der Verschiedenheit der gasförmigen und der flüssigen Teilchen (Gasonen und Fluidonen) auf die van der Waalssche Gleichung (s. vorstehendes Referat). Die Gasonen sind etwa doppelt so groß wie die Fluidonen. Der Wert b der van der Waalsschen Gleichung hat für die Gasphase also einen größeren Wert als die flüssige Phase. Bei der kritischen Temperatur lösen sich beide Materien in jedem Verhältnis. Sie ist der Scheitelpunkt einer Löslichkeitskurve. Die Konstante b bedeutet den von dem Atom eingenommenen Raum, d. h. das Kernvolumen, gemessen durch die Konstante $n^2 - 1/n^2 + 2 . 1/d$ von Lorenz-Lorentz, vermehrt um das atomare Covolumen (Ätherhülle). Außer dem Kernvolumen und dem atomaren Covolumen ist noch das molekulare Covolumen $v - b$ zu unterscheiden. Es wird die Abhängigkeit dieser drei Volumina von Druck und Temperatur diskutiert. *W. H.*

J. Traube. Zur Theorie des kritischen Zustandes[2]). — Vf. verwertet die Resultate von Eversheim[3]) über Leitfähigkeit und D.C. von Lsgg. und Lösungsmitttel im kritischen Zustande sowie die Untersuchungen von Ramsay und Steele[4]) über die Dampfd. von Ä., Bzl. u. a. zur weiteren Begründung seiner Theorie des kritischen Zustandes. (S. die vorhergehenden Referate.) *W. H.*

F. V. Dwelshauvers-Dery. Notiz über die physikalische Reinheit der Flüssigkeiten[5]). — Vf. erörtert die Traubesche Hypothese, nach welcher Fll. aus einem durch die Temperatur bestimmten Gemenge von Gasonen und Fluidonen bestehen und bezweifelt die Realisierbarkeit einer physikalisch reinen, d. h. einer ausschließlich aus Fluidonen bestehenden Fl. Um die undefinierte und verschiedenartige Zusammensetzung einer Lsg. zu vereinfachen, erinnert Vf. an Versuche von Donny[6]), welcher ein bei 135° kochendes Wasser durch langsames Sieden im Vakuum erhielt. Nach Ansicht der Vff. liefert das Donnysche Experiment eine Flüssigkeit, welche, da die gelösten Gase beseitigt sind, die größte erreichbare physikalische Reinheit besitzt. *L.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 225—242. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 569—572. — [3]) Dieser JB., S. 25. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 348; dieser JB., S. 20. — [5]) L'Institut d'Liège 1903, S. 347—349. — [6]) Mém. de l'Akad. Roy. de Belgique 1845, S. 15 (Separatabdruck).

E. Mathias. Bemerkungen über die liquidogenen Theorien der Flüssigkeiten [1]). — Auf Grund phasentheoretischer Überlegungen gelangt Vf. zu der gleichen Theorie der Fll. und kritischen Erscheinungen wie J. Traube (s. vorstehendes Referat), d. h. zur Annahme gesonderter liquidogener und gasogener Moll. *W. H.*

P. Eversheim. Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Lösungen und Lösungsmitteln im kritischen Zustande [2]). — Vf. bestimmte den elektrischen Widerstand von NH_3, von $Cu(NO_3)_2$ in NH_3 gelöst und von SO_2 sowie die D. C. von Äthyläther bei steigenden Temperaturen in einem geschlossenen Gefäß bis über die kritische Temperatur. Die Kurven mit Widerstand als Ordinate und Temperatur als Abscisse steigen erst mehr oder weniger beschleunigt, um bei der kritischen Temperatur plötzlich senkrecht zu steigen. Oberhalb der kritischen Temperatur steigen sie dann wieder langsam, einem konstanten Wert asymptotisch schnell zustrebend. Die D. C. von $(C_2H_5)_2O$ sinkt geradlinig, kurz vor der kritischen Temperatur beschleunigt, um dann ebenfalls einen konstanten Wert zu bekommen. Hierbei wurde das Gefäß vor jeder Messung geschüttelt. Geschieht das nicht, so ist der Anstieg des Widerstandes bei der kritischen Temperatur sehr viel weniger steil, und er nähert sich dem konstanten Wert langsam. Vf. schließt daraus, daß in dem Gase oberhalb der kritischen Temperatur keine Homogenität herrscht. Demnach wäre die Gleichheit der Dichten in einem Gase oberhalb der kritischen Temperatur nicht notwendig, sondern nur möglich. *H. D.*

K. v. Wesendonck. Einige Bemerkungen über die Bestimmung der kritischen Temperatur [3]). — Vf. hat eine mit reiner Kohlensäure zur Hälfte gefüllte Nattererröhre unter häufigem Umschütteln um eine horizontale Achse im Thermostaten erwärmt. Während allen niedrigeren Temperaturen ein bestimmtes Vol. der Fl. entsprach, zerfiel die Fl. bei 30,95° in einen Nebel, der sich durch Umschütteln gleichmäßig verteilen ließ und die blaue Farbe trüber Medien im reflektierten Licht zeigte. Er kann bei konstanter Temperatur unbegrenzt gehalten werden und zergeht erst bei etwa 32°. Ramsay [4]) nimmt an, daß die kritische Temperatur erst erreicht ist, wenn dieser Nebel verschwunden ist. Jedoch würden die so erhaltenen Daten im Vergleich mit den für das Verschwinden des Meniskus bestimmten Temperaturen zu hoch ausfallen. Vf. glaubt deshalb, daß der theoretische kritische Punkt zwischen flüssiger und gasförmiger Phase nicht existiert, sondern der Übergang allmählich durch das Nebelstadium erfolgt. Die übrigen Anomalien bei der kritischen Temperatur können als „falsche Gleichgewichtszustände“ aufgefaßt werden, so daß die klassische Andrewssche Theorie der kritischen Erscheinungen erhalten bleibt. *W. H.*

G. B. Vespigniani. Über die kritischen Konstanten einiger organischer Substanzen [5]). — Vf. hat nach der Methode von Altschul [6]) die kritischen Größen für mehrere organische Substanzen bestimmt. Die gefundenen kritischen Koëffizienten $K = 273 + d/\pi$, worin d die kritische Temperatur, π den kritischen Druck bezeichnet, stimmen gut mit

[1]) Compt. rend. **136**, 545—548. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 503—507. — [3]) Ber. Phys. Ges. **5**, 238—240. — [4]) JB. f. 1894, S. 23; Zeitschr. physik. Chem. **14**, 489. — [5]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 73—78. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 577; JB. f. 1893, S. 25.

den nach Guye berechneten Werten überein. Die Guldbergsche Regel, daß die kritische Temperatur in absoluter Zählung etwa 1,55 mal so hoch ist wie der absolute Sdp. bei atm. Druck, bestätigte sich. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Sdp.760	$D^{21^0}_{4^0}$	d	π (atm.)	ϰ Gef.	ϰ Ber.
1. Methylsulfid	38°	0,8458	231,29°	56,14	8,98	10,75
2. Äthylsulfid	92°	0,8364	284,60°	47,1	11,83	15,53
3. Methyläthylsulfid	66°	0,8369	259,66°	41,9	12,71	13,04
4. Äthylsulfhydrat	37°	0,8380	228,3°	63,5	7,89	10,85
5. Essigsäureanhydrid	136,5°	1,0757	296°	46,2	12,31	12,69
6. Propionitril	98°	0,7831	258,09°	53,8	9,87	8,36
7. n-Amylen	37,5°	0,6360	202,6°	40,4	11,77	12,40
8. Propionsäure	140,7°	0,9958	339°	52,9	11,55	11,01
9. Äthylenbromid	131°	2,1873	309,83°	70,6	8,24	14,50
10. Kohlenstofftetrachlorid	76,4°	1,5817	259,5°	39,5	13,48	14,35

W. H.

A. J. Batschinsky. Über die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Größen[1]). — Da die von Bakker[2]) zwischen Verdampfungswärme und kritischen Größen abgeleitete Beziehung in vielen Fällen den experimentellen Resultaten nicht entspricht, leitet Vf. eine neue modifizierte Formel für die Berechnung der Verdampfungswärme aus dem kritischen Druck und Vol. ab. Die Formel stimmt mit den experimentellen Daten für Ä. und Chlf. gut überein, gilt aber nur für nicht assoziierte Stoffe. Man kann die Beziehung zur Berechnung von kritischen Temperaturen anwenden. *W. H.*

Edgar Philip Perman. Die Verdampfung von Wasser in einem Luftstrom[3]). — Um zu prüfen, mit welcher Genauigkeit der Dampfdruck des W. aus der von einem trockenen Luftstrome mitgeführten Menge Wasserdampf berechnet werden kann, hat Vf. den Gehalt der mit Wasserdampf gesättigten Luft zwischen 20 und 90° in einem einfachen App. bestimmt. Es ergab sich 1., daß die Sättigung der Luft mit Wasserdampf sehr schnell erreicht wird, 2. daß in dieser mit Wasserdampf gesättigten Luft der Partialdruck des W. der gleiche ist, wie wenn kein anderes Gas zugegen ist, 3. daß der Wasserdampf in dem Gemenge normale D. besitzt, 4. daß die D. des gesättigten Wasserdampfes bei Temperaturen bis zu 90° nur außerordentlich wenig über normal beträgt. *W. H.*

Louis Henry. Beobachtungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen in Beziehung zu ihren Molekulargewichten und Formeln[4]). — Vf. bringt eine Zusammenstellung der Sdpp. einer großen Anzahl organischer Verbb., um 1. zu zeigen, daß bei gewissen Verbb. aus ihrer Flüchtigkeit auf bestimmtes Molekulargewicht und Formel geschlossen werden kann, sobald sie als Ausnahmen gewisser Regelmäßigkeiten erscheinen, 2. um die Unbrauchbarkeit der zurzeit aus-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 369—371. — [2]) Daselbst **18**, 519; JB. f. 1895, S. 57. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 72—76. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 211—247.

schließlich verwandten Molekularformeln von verschiedenen Gesichtspunkten aus zu beleuchten, 3. um die wirkliche Bedeutung der Vergasung und des Siedens festzulegen. Der Umfang der vorliegenden ersten Abteilung des Werkes verbietet im einzelnen auf die Daten einzugehen. *W. H.*

G. G. Longinescu. Polymerisation organischer Flüssigkeiten [1]). — Vf. hat früher für zwei organische Fll., deren Kpp. in absoluter Zählung T und T^1, deren DD. bei 0° D und D^1 betragen mögen und bei denen bez. n und n^1 At. im Mol. vereinigt sind, die Beziehung abgeleitet: $T/D\sqrt{n} = T_1/D^1\sqrt{n^1} = k$. k ist etwa = 100. Die Formel gilt nur für nicht assoziierte Fll. Bei diesen gibt der Quotient $n_{\text{ber.}}/n_{\text{gef.}}$ den Polymerisationsgrad der Fl. an. Es wird diese Gesetzmäßigkeit an vielen Beispielen erläutert. Die gefundenen Zahlen stimmen gut mit den Ramsayschen Werten (aus der Oberflächenspannung) überein. So berechnet sich für Acetonitril der Polymerisationsgrad 3, Methylalkohol 3,1, A. 2,2, Propylalkohol 1,7, Aceton 1,6, Nitroäthan 1,4, Anilin 1,3, Essigsäure und Ameisensäure 2. *W. H.*

G. G. Longinescu. Polymerisation organischer Verbindungen im festen Zustande [2]). — Die im vorhergehenden Referate betrachtete Beziehung gilt auch für die feste Phase, wenn T der absolute Smp. und D die D. der festen Verb. ist. In der Gleichung $(T/k\ D)^2 = n$ hat k den Wert 50 oder 70. Auf diese Weise berechnet sich der Polymerisationsgrad für Ameisensäure, Essigsäure, Acetamid, Harnstoff, Äthylencyanid: $n = 4$, für Phtalsäure, Anilin, Pyrogallol u. a.: $n = 2$. W. besitzt in festem Zustande einen neun- bis zehnmal so hohen Polymerisationsgrad als in fl. Es wird die Berechnung an etwa 60 Verbb. im fl. und festen Zustande durchgeführt. *W. H.*

G. G. Longinescu. Polymerisation anorganischer Verbindungen in flüssigem und festem Zustande [3]). — Die gleiche Beziehung gilt auch für anorganische Verbb., mit einiger Sicherheit jedoch nur für die Elemente, deren Atomgewichte kleiner als 40 sind. Die Zahlen stimmen mit den von anderen Forschern gefundenen Polymerisationsgraden zum Teil gut, zum Teil gar nicht überein. So erscheint Schwefelsäure annähernd als nicht assoziiert, während Vaubel $n = 2$, Vernon 4, Aston und Ramsay 32 fanden. Die Faktoren für feste Stoffe sind meist sehr hoch, so für Chlornatrium $n = 50$, wie auch Henry für Metalloxyde sehr hohen Polymerisationsgrad annimmt. Dagegen hält es Vf. für möglich, daß in den kolloidalen Lsgg. nicht assoziierte Moll. vorhanden sind. *W. H.*

W. Kurbatow. Die Troutonsche Regel und andere beim Siedepunkt beobachtete Konstanten [4]). — Neu bestimmt wurden die Verdampfungswärmen von Pseudocumol zu 37,7 cal. und von Benzoësäureäthylester zu 64,9 cal. Die spez. Wärme der ersten Verb. wurde zu 0,4773 und der zweiten zu 0,4501 bestimmt (Schiff hatte 0,4899 und 0,4598 gefunden). Die Troutonsche Konstante λ/T ist 20,0 bezw.

---

[1]) Ann. Scient. de l'Univ. de Jassy 1903, 5 S.; Chem. Centr. 1903, I, S. 751. — [2]) Ann. Scient. de l'Univ. de Jassy 1903, 5 S.; Ref. Chem. Centr. 1903, I, S. 1063—1064. — [3]) Ann. Scient. de l'Univ. de Jassy 1903, 7 S.; Ref. Chem. Centr. 1903, II, S. 1045. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 319—338.

19,9. Allgemein konnte festgesetzt werden, daß die Konstante für normale Fll. 20,7 $\pm$ 0,8 ist und $T d_p/d_t = 8350 \pm 200$. Ferner wird nachgewiesen, daß die Troutonsche Regel sich von der Theorie der übereinstimmenden Zustände ableiten läßt und anknüpfend die verschiedenen bekannten Anwendungen dieser Theorie erläutert. Neu bestimmt wurden die Siedepunktskurven des Benzoësäureäthylesters und des Dimethylanilins:

	Benzoësäureäthylester					
Druck	626,5	650	700	760	800	860
Sdp.	204,2	206,1	209	212,45	214,6	217,4
	Dimethylanilin					
Druck	574	600	650	700	750	763
Sdp.	183,3	184,9	188,15	191,1	193,8	194,5

Die oben erwähnte Konstante $T d_p/d_t$ kann bei der Reduktion des Sdp. auf 760 mm angewendet werden und bequem hierfür die Kraftsche Regel ersetzen. Wir haben:

$$\varDelta t = \frac{t' + 273}{8350} (760 - H)$$

wobei t' die Siedetemperatur und H Millimeter Druck bedeuten. *Kpn.*

A. Brandt. Über Beziehungen zwischen der Regel von Trouton und der Gleichung von van der Waals[1]). — Es wird der mathematische Nachweis geliefert, daß die Regel von Trouton nur dann anwendbar ist, wenn sich die Substanzen beim Sdp., d. h. unter vergleichbaren Umständen befinden, worauf Guldberg schon hingewiesen hat. Bei der Ableitung der Troutonschen Regel wird als Konstante 10,8 gefunden, während der bekannte Normalwert 21 ist. *Kpn.*

De Forcrand. Über eine einfache Beziehung zwischen der molekularen Erstarrungswärme und der Siedetemperatur[2]). — In dem ersten, speziell geschichtlichen Teil der ausführlichen Arbeit wird die Troutonsche Regel $L = T.\mathit{const.}$ (hierbei stellt L die molekulare Verdampfungswärme, gemessen bei der Siedetemperatur unter Atmosphärendruck, dar, T die absolute Siedetemperatur, absolut gemessen) diskutiert und ihre Unzulänglichkeit nachgewiesen. Nach Besprechung der früheren Arbeiten von Dalton, Desprez, Pictet, Le Chatelier sucht Vf. die von den einzelnen Forschern aufgestellten verschiedenen Beziehungen zu einem einzigen exakteren Ausdrucke zu vereinen. Die vom Vf. aufgestellte und an der Erfahrung geprüfte Beziehung lautet: $L + S = T.30$. Hierbei stellt das Korrektionsglied S die von dem flüssigen Mol. bei dem Übergang in den festen Zustand entwickelte Wärme dar. Allgemein: Bei allen reversiblen physikalischen und chemischen Phänomenen, wo ein mol. Gas den festen Zustand annimmt, ist die entwickelte Wärmemenge proportional der Siedetemperatur. *L.*

Theodore William Richards und Wilfred Newsome Stull. Neue Methode zur Bestimmung der Kompressibilität[3]). — Es wurde die

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges., physik. Teil, **35**, 417—420. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **28**, 384—422, 531—574; **29**, 5—58. — [3]) Carnegie-Institution, Washington.

zu untersuchende Fl. in sehr dünne Glasgefäße eingeschlossen, die ganz von Quecksilber umgeben waren. Die Gefäße gaben unter dem Druck des Quecksilbers nach, ohne zu brechen, da innen und außen der gleiche Druck herrschte. Nach Berücksichtigung der Kompressibilität des Quecksilbers und des Glases ergab sich aus der gesamten Volumverminderung von Quecksilber und Gefäß die Kompressibilität der eingeschlossenen Fl. Untersucht wurden *Brom, Jod, Chloroform, Bromoform, Kohlenstofftetrachlorid, Phosphor, Wasser* und *Glas* bis zu Drucken von 500 bis 600 atm. Die Kompressibilität des Chlors kann hieraus geschätzt werden. Für Wasser und Quecksilber wurde die Kompressionswärme angenähert bestimmt. Für die Kalibrierung von Meßapparaten für hohe Drucke wurde ein neues Manometer konstruiert. Bei zunehmendem Druck nehmen die Kompressibilitäten um so mehr ab, je größer die Kompressibilität ist. *Bdl.*

A. Brandt. Über Beziehungen zwischen der Formel von Stefan und der Gleichung von van der Waals[1]. — Es wird entgegen der Ansicht von Tumlirz[2] nachgewiesen, daß die Formel von Stefan $B = (P_2 - p_0)\, v_2$ für den Binnendruck der Flüssigkeiten immer anwendbar ist und ihre Richtigkeit hat, da sie von der van der Waalschen Gleichung ableitbar ist. Die Theorien von Stefan über die Verdampfungs- und Kapillaritätserscheinungen verdienen die größte Beachtung. *Kpn.*

E. Tassily und A. Chamberland. Über ein Kapillarimeter[3]. — Vff. haben einen der Beschreibung nach nicht deutlich verständlichen App. zur Bestimmung der Kapillaritätskonstante mittels einer Differentialmethode der kapillaren Steighöhen konstruiert. Die Niveaudifferenz in zwei Kapillaren wird abgelesen und ergibt mit der D. der Fl. und einer Konstante (C etwa $= 0{,}42$) multipliziert direkt die Oberflächenspannung. Die für mehrere organische Fll. ausgeführten Bestimmungen ergeben mit den älteren Daten gute Übereinstimmung. *W. H.*

G. Guglielmo. Über die Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit der Methode der fallenden Tropfen und der Gasblasen[4]. — Vf. leitet mehrere neue Formeln für die Berechnung der Kapillaritätskonstante von Fll. ab, wenn das Gew. des Tropfens, sein Durchmesser und der Radius der Ausflußöffnung bekannt ist. Die Ausdrücke werden an den in der Literatur vorliegenden numerischen Daten und einigen eigenen Messungen geprüft und geben mit den alten Berechnungen genügende Übereinstimmung. *W. H.*

J. F. Bottomley. Die Molekularformeln einiger geschmolzener Salze auf Grund ihrer molekularen Oberflächenenergie[5]. — Vf. hat die Veränderung der kapillaren Steighöhe geschmolzener Salze mit der Temperatur an einer Reihe von Verbb. bestimmt. Einwandsfreie Resultate konnten nur mit Natrium- und Kaliumnitrat erhalten werden. Es ergaben sich die Konstanten zu 0,503 bzw. 0,445 anstatt des normalen Wertes 2,12 für nicht assoziierte Substanzen. Vf. schließt daraus, daß in den beiden Verbb. je 9 bis 10 Moll. zu einem Komplex zu-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges., physik. Teil, **35**, 410—415. — [2]) Wien. Akad. Ber. **110**, 437. — [3]) Compt. rend. **137**, 645—647. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. **12**, II, 462—471. — [5]) Chem. News **88**, 301.

sammengetreten sind und sucht dadurch gleichzeitig das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Salze zu deuten. *W. H.*

Paul Dutoit und Arthur Fath. Untersuchungen über die Polymerisation und über das Dissoziationsvermögen der Oxime. 1. Teil. Über die Polymerisation einiger aliphatischer Oxime [1]). — Von den untersuchten Oximen existiert das Acetoxim nur in einer festen Modifikation. Bei Acetaldoxim, Önanthaldoxim, wahrscheinlich auch Propionaldoxim und Isovaleraldoxim kommen zwei Modifikationen vor, zwischen denen das Gleichgewicht aber unabhängig von der Temperatur ist. Bei Mesityloxydoxim und vielleicht auch Methylpropylketoxim ändert sich das Gleichgewicht mit der Temperatur. Es wurde für diese Verbb. bestimmt die D., bei verschiedenen Temperaturen, die Molekularrefraktion und die Oberflächenspannung und ihr Temperaturkoëffizient. Aus letzterer ergibt sich nach der Formel von Eötvös, daß die Oxime polymerisiert sind, aber schwächer als Wasser, primäre Alkohole und Fettsäuren, stärker als Ketone und Nitrile. Auch nach der Troutonschen Regel ergibt sich, wenigstens für Methyläthylketoxim, daß die Polymerisation schwächer ist als bei W. und den Alkoholen. In Eisessiglösung erwiesen sich Acetoxim und Methylpropylketoxim als nicht polymerisiert, in Benzollösung sind beide Ketoxime und Isovaleraldoxime polymerisiert; die Polymerisation nimmt mit der Konzentration zu. *Bdl.*

Stöchiometrie der Lösungen.

M. Centnerszwer. Über kritische Temperaturen der Lösungen [2]). — Es wurde der Einfluß untersucht, den gelöste, schwer flüchtige Stoffe auf die kritische Temperatur des Lösungsmittels ausüben. Für die Untersuchung wurde ein Verfahren durchgearbeitet, mittels dessen man die kritischen Temperaturen reiner Stoffe bis auf 0,02 bis 0,03 Proz. genau bestimmen kann. Die kritische Erscheinung erwies sich bei exaktester Untersuchung als ein reproduzierbares und völlig umkehrbares Phänomen. Die kritische Temperatur der als Lösungsmittel benutzten Fll. *Ammoniak* und *Schwefeldioxyd* beträgt 132,53 $\pm$ 0,2 bzw. 157,26 $\pm$ 0,2. Der Einfluß des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur reiner Stoffe entspricht einer von Stoletow (1893) aufgestellten Theorie. Es läßt sich durch Beobachtung der kritischen Erscheinungen in verschieden hoch gefüllten Röhren das kritische Volumen angenähert bestimmen. Die gelösten Stoffe erhöhen die kritische Temperatur der Lösungsmittel bedeutend und zwar in verdünnten Lsgg. proportional ihrer Konzentration. Die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur ist unabhängig von der Natur der gelösten Substanz. Sie beträgt für 1 Mol. in 100 ccm flüssigen Ammoniaks im Mittel 219°, in Schwefeldioxyd 724°. Vielleicht ist die Erhöhung der kritischen Temperatur für 1 Mol. gelösten Stoffes in 100 Mol. Lösungsmittel bei verschiedenen Stoffen gleich groß. Während bei reinen Substanzen die

---

[1]) J. chim. phys. **1**, 358—378. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 742—793, 897—935; Zeitschr. physik. Chem. **46**, 426—500.

kritische Temperatur bei steigendem Füllungsgrad ein Maximum erreicht, fällt sie bei Lsgg. beständig bei steigendem Füllungsgrad. Daß der gelöste Stoff nur nach der Molenzahl, nicht aber nach seiner Natur die Erhöhung der kritischen Temperatur bewirkt, könnte man als einen Spezialfall der Raoult-van 't Hoffschen Gesetze auffassen. Dann müßte aber, da bei der kritischen Temperatur die Verdampfungswärme Null ist, die Erhöhung der kritischen Temperatur unendlich groß sein. Daß sie es nicht ist, und daß die Siedeerhöhungsgesetze hier nicht anwendbar sind, liegt daran, daß der gelöste Stoff, auch wenn er für sich wenig oder gar nicht flüchtig ist, bei der kritischen Temperatur in die Dampfphase übergeht. — Es ist die Arbeit ausgezeichnet durch eine große Anzahl exakter Versuche, theoretischer Überlegungen und eine vollständige Zusammenstellung der Literatur des Gegenstandes. *Bdl.*

A. Smits. Die Löslichkeitskurve in der kritischen Gegend[1]). — Vf. diskutiert die Löslichkeitskurve eines festen Stoffes in einem Lösungsmittel, dessen kritische Temperatur niedriger liegt als der Smp. der gelösten Substanz. Die Resultate werden an dem Systeme Ä.-Anthrachinon verifiziert. Abgewogene Mengen wurden im Thermostaten auf die Temperatur erwärmt, bei der Lsg. eintrat. Die kritische Temperatur wurde abgelesen, wenn die flüssige Phase gerade verschwand. Die kritische Temperatur des Ä. ist 190°, der kritische Druck 36 Atm. Erwärmt nun ein Gemenge von z. B. 45 Proz. Ä. und 55 Proz. Anthrachinon, so hat man unterhalb 195° Überschuß von festem Anthrachinon neben gesättigter Lsg. und Dampf. 195° ist die erste kritische Temperatur der gesättigten Lsg. Die Fl. verschwindet. Zwischen 195° und 241° koëxistieren festes Anthrachinon und Dampf. Bei 241° bildet sich wieder flüssige Phase, bei 247° ist alles Anthrachinon gelöst. Bei weiterer Steigerung der Temperatur werden ungesättigte Lsgg. erhalten, bis bei 350° alles in die gasförmige Phase sich verwandelt. Die Genauigkeit der Resultate ist durch die Volumenverhältnisse beeinflußt. Es gelang in einzelnen Fällen, die Kurven in das metastabile Gebiet zu verfolgen, indem übersättigte Lsgg. erhalten werden konnten. Bakhuis Roozeboom schließt in einer Note eine weitere Diskussion der vorliegenden Verhältnisse vom Standpunkte der Phasenregel an. *W. H.*

M. Centnerszwer und Iv. Teletow. Löslichkeitskurven einiger Stoffe in Schwefeldioxyd in der kritischen Gegend[2]). — Es wurden Versuche angestellt mit drei Stoffen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in SO_2 ssl. sind und deren Smpp. und Sdpp. oberhalb der kritischen Temperatur des SO_2 liegen, nämlich mit Anthracen, Anthrachinon und Hydrochinon. Aus den zusammengestellten Tabellen und Zeichnungen läßt sich das Resultat entnehmen, daß es in den untersuchten Fällen zu einem Durchschnitt der Kurve der mittleren Löslichkeit mit der der kritischen Linie zwar nicht kommt, jedoch die Erscheinungen den von Smits (s. o.) vorhergesagten und nachgewiesenen in manchen Fällen ähnlich sind. Weiterhin werden der Einfluß des Füllungsgrades (angenähertes Verhältnis des Vol. der Fl. zu dem der Röhre) auf die mittlere Löslichkeit studiert, sowie die Löslichkeit in gesättigtem Dampf in einigen Fällen bestimmt. *L.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 663—666. — [2]) Daselbst, S. 799—802.

F. Caubet. Die Form der praktischen Isotherme in Gasgemischen. Berichtigung[1]). — Kuenen[2]) hat die Abhandlung des Vfs. über Verflüssigung von Gasgemischen[3]) einer Kritik unterzogen. Aus den Kurven folge, daß in einem bestimmten Gebiete der Isothermen des Gemisches Methylchlorid-Schwefeldioxyd dp und dv gleiches Vorzeichen besitzen. Vf. weist nach, daß dieser Widerspruch mit der Theorie seinen Grund nur in fehlerhafter Zeichnung der Kurven habe, während die experimentellen Daten deutlich für zunehmenden Druck Verminderung des Vol. ergeben. Die Kurven sind in diesem Sinne zu berichtigen. *W. H.*

Mathias Cantor. Über die Grundlage der Lösungstheorie[4]). — Für die Berechnung der Entropie einer verd. Lsg. muß Planck die Voraussetzung machen, daß durch Änderung von Druck und Temperatur bei ungeänderten Molekülzahlen das flüssige System in ein ideales Gasgemenge verwandelt werden könne. Diese Voraussetzung hält der Vf. für unbewiesen und unbeweisbar und demnach sind auch die gesamten Rechnungsergebnisse von Planck rein hypothetisch. — Um zu einer hypothesenfreien Theorie der Lsgg. von größerer Konz. zu kommen, wählt der Vf. als unabängige Variable die direkt meßbaren Mengen der Komponenten einer Lsg. und leitet sodann Ausdrücke für die freie Energie einer Lsg. sowie für die EMK von Konzentrationsketten ab, welche nur unmittelbar meßbare Größen enthalten. *Kpl.*

Max Planck. Über die Grundlage der Lösungstheorie; eine Erwiderung[5]). — Der Vf. verteidigt die Berechtigung der Annahme des von Cantor angegriffenen Satzes (vgl. das vorstehende Ref.) und bespricht sodann allgemein die Gründe und Bedingungen, die die Anwendung idealer Prozesse in der Thermodynamik gestatten und gebieten. *Kpl.*

Max Planck. Über den osmotischen Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte[6]). — Den *osmotischen Druck* P einer Lsg., die vom Lösungsmittel durch eine semipermeable Wand getrennt ist und mit ihm im Gleichgewicht steht, kann man definieren als Differenz der beiden auf die Wand wirkenden Drucke. Hierbei kann man 1. die Lsg. unter dem Druck p und das Lösungsmittel unter dem dadurch bedingten Druck p' annehmen; 2. kann man das Lösungsmittel unter dem Drucke p_0 seines gesättigten Dampfes betrachten. Der Vf. hat bisher immer die Definition 1. benutzt. Für den zweiten Fall war noch nicht die exakte Beziehung des Dampfdruckes zum osmotischen Druck abgeleitet. — Es wird nun zunächst die Beziehung zwischen den nach den beiden Definitionen bestimmten osmotischen Drucken festgestellt, wobei sich ergibt, daß der Unterschied der Definitionen nur zu vernachlässigen ist, wenn — bei inkompressiblen Fll. — die Lsg. beim Verdünnen keine Vol.-Kontraktion erleidet. Bisweilen können die verschieden definierten Drucke sehr voneinander differieren. — Sodann wird die exakte Formel für den Zusammenhang der Dampfspannung und dem osmotischen Druck (nach 2. definiert) abgeleitet, die nur von geringer praktischer Bedeutung ist. — Somit ist bewiesen, daß der osmotische

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 43, 115—117. — [2]) Daselbst 41, 43. — [3]) Daselbst 40, 347. — [4]) Ann. Phys. [4] 10, 205—213. — [5]) Daselbst, S. 436—445. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 584—590.

Druck — unabhängig von der Definition — aufs engste mit dem Dampfdruck verknüpft ist. *Kpl.*

A. Smits. Über den osmotischen Druck[1]). — Es wird ausführlich auseinandergesetzt, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen Gelöstem und Lösungsmittel in einer Lsg. nicht besteht. Dies ergibt sich besonders deutlich aus der Betrachtung eines Äther-Benzolgemisches, das einmal durch eine für Äther undurchlässige Wand von Benzol und dann durch eine für Benzol undurchlässige Wand von Äther getrennt wird. — Der Flüssigkeitsaustausch durch eine semipermeable Wand erfolgt so lange, bis die passierende Fl. innerhalb und außerhalb der Zelle den gleichen Druck hat. *Kpl.*

H. N. Morse. Durch elektrolytische Prozesse hergestellte neue osmotische Membranen[2]). — Durch Elektrolyse lassen sich in porösen Wänden Niederschläge sehr verschiedener Art herstellen, die der Vf. systematisch auf ihre Fähigkeit, als semipermeable Membran zu wirken, prüfen will. Zunächst sind nur qualitative Versuche mit offenen Manometern angestellt worden, aus denen hervorging, daß die Niederschläge der Ferrocyanide von Zn, Cd, Mn, UO_2, der Phosphate von Cu und UO_2, von $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ für gewisse Stoffe semipermeabel sind. *Kpl.*

G. Timofeew. Die isotonischen Koëffizienten einiger Salze[3]). — Die Versuche über Plasmolyse werden nach der Methode von de Vries mit Zellen des Blattteiles der Tradescantia discolor ausgeführt. Es zeigte sich, daß die günstigsten Resultate bei einer Konz. von 0,13 bis 0,18 Mol. im 1 erzielt werden. Untersucht wurden NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, NaCl, NaBr, $NaNO_3$, KCl, KJ, KNO_3, Harnstoff. Als Einheit für die Berechnung wurde KJ angenommen, da dieses Salz den größten Koëffizienten hat. Im Mittel ist der Koëffizient gleich 0,884, nur für Harnstoff ist er bedeutend kleiner — gleich 0,513. *Kpn.*

M. C. Dekhuyzen. Eine mit dem Seewasser isotonische Härtungsflüssigkeit[4]). — Zum Härten von Seetieren, deren Körperflüssigkeit mit dem Seewasser ungefähr isotonisch ist, wird eine mit dem Seewasser isotonische Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, OsO_4 und HNO_3 vorgeschlagen; um die Konz. dieser Lsg. bestimmen zu können, hat der Vf. die Gefrierpunkte verschieden konz. Lsgg. von *Kaliumbichromat* und *Überosmiumsäure* festgestellt. *Kpl.*

M. C. Dekhuyzen. Mit dem Seewasser isotonische Härtungsflüssigkeit für Objekte, aus denen man die Kalkbildungen nicht entfernen will[5]). — Zum Härten gewisser Lebewesen des Meeres, die sehr zarte Kalkbildungen enthalten, sind Fll. mit H-Ionen nicht zu verwenden. Der Vf. benutzt deswegen seine mit dem Seewasser isotonische Fl. aus $K_2Cr_2O_7$ und OsO_4 ohne Zusatz von HNO_3. Die Bereitung der Fl. vom richtigen Gefrierpunkt wird beschrieben. *Kpl.*

Victor Henri und S. Lalou. Osmotische Regelung der inneren Flüssigkeiten bei den Echinodermen[6]). — Die Untersuchung der Körperflüssigkeiten verschieden behandelter Seeigel und Holothurien

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 153—158. — [2]) Amer. Chem. J. 29, 173—174. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 640—641. — [4]) Compt. rend. 137, 415—417. — [5]) Daselbst, S. 445—447. — [6]) Daselbst, S. 721—723.

ergab, daß die Organe dieser Tiere aus *semipermeablen Membranen* gebildet sind, die nur Wasser, aber weder Chloride und Sulfate noch Rohrzucker und Harnstoff passieren lassen. *Kpl.*

Meyer Wildermann. Über den Zusammenhang zwischen Gefrierpunkten, Siedepunkten und Löslichkeit[1]). — Aus der Betrachtung der bekannten thermodynamischen Gleichungen für die Löslichkeits-, Gefrierpunkts- und Siedepunktskurve von Lsgg. ergibt sich, daß sich die Löslichkeitskurve sowohl mit der Gefrierpunkts- als auch mit der Siedepunkskurve schneiden muß. Daraus ergibt sich die Möglichkeit — bei Kenntnis der Schnittpunkte —, die Konzz. der drei Kurven mit der latenten Schmelz-, Lösungs- und Verdampfungswärme in Beziehung zu bringen, so daß man z. B. die Löslichkeiten aus den Gefrierpunkten oder Sdpp. berechnen kann. Diese Rechnungen werden — unter notwendigen Beschränkungen — an Lsgg. von Borsäure und Kaliumchlorat durchgeführt. *Kpl.*

Ph. A. Guye und St. Bogdan. Schnellmethoden für die physikalisch-chemische Analyse physiologischer Flüssigkeiten[2]). — Die Methoden zur physikalisch-chemischen Untersuchung physiologischer Fll. müssen schnell ausführbar sein und dürfen meist nur geringe Materialmengen erfordern. Beiden Forderungen entspricht die Bestimmung des *Refraktionsindex* mit dem Pulfrichschen Refraktometer sowie die Messung der *optischen Drehung*. Auch die *Viskositätskoëffizienten* lassen sich nach Ostwald bereits mit geringen Flüssigkeitsmengen feststellen, doch benutzten die Vff. für viskose Fll. weitere Kapillaren als Ostwald in seinem App.; die Genauigkeit der Messungen leidet dadurch nicht. — Zur Bestimmung der *elektrolytischen Leitfähigkeit* wird ein cylindrisches Gefäß von 5 bis 6 cm Länge und 3 mm Durchmesser mit eingekitteten Elektroden empfohlen, für das nur etwa 1 ccm Fl. erforderlich ist. — Den üblichen kryosk. App. machen die Vff. für physiologische Fll. dadurch geeignet, daß sie alle Dimensionen verkleinern. Das eigentliche Gefrierrohr verengern sie unten und umgeben es mit einem ähnlich geformten Luftmantel. Als Rührer dient das Thermometer selbst; zum Kühlen wird verdunstender Äther benutzt. — Zum Nachweis der Brauchbarkeit der App. führen die Vff. die physikalisch-chemischen Messungen an normalem und pathologischem Harn aus, wobei sich erhebliche und charakteristische Differenzen zeigen. *Kpl.*

Max Roloff. Genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer? Ein physikalisch-chemischer Beitrag zur Frage nach der Ersetzbarkeit der Mineralquellen durch Kunstprodukte. 8°. 46 S. Halle a. S., Carl Marhold, 1903. Preis 1 Mk. — Die physikalische Chemie und besonders die Dissoziationstheorie können sich wenigstens auf einem Gebiete nicht über Vernachlässigung beklagen. Die Bäderverwaltungen und eine Anzahl von Chemikern, Ärzten und selbst akademischen Lehrern haben die Dissoziationstheorie dazu mißbraucht, einen Unterschied zwischen den natürlichen Mineralwässern und ihren Nachahmungen zu statuieren.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 481—496. — [2]) Arch. ph. nat. [4] **15**, 502—513; J. chim. phys. **1**, 379—390.

Schreibt doch selbst die Kgl. Brunnenverwaltung zu Kissingen: „Es ist heute erwiesen, daß die in den Mineralwässern enthaltenen Salze die Eigenschaft besitzen, sich elektrisch zu dissoziieren.... Diese für die Wirkung so wesentlichen physikalischen Eigenschaften aber kann der Chemiker seinem Präparat nie verleihen und dasselbe naturgemäß auch nicht die heilkräftige Wirkung haben wie die natürliche Quelle." Gegen solchen Unfug wendet sich der Vf. mit Recht in seiner temperamentvollen Abhandlung. *Bdl.*

E. Hintz und L. Grünhut. Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer. — Zur Erwiderung an M. Roloff[1]). *Kpl.*

Hans Koeppe. Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen[2]). — Erwiderung an Roloff[3]). *Kpl.*

F. A. H. Schreinemakers. Einige Bemerkungen über Dampfdrucke ternärer Gemische[4]). — Es handelt sich um eine Meinungsverschiedenheit über die Gestalt einer Destillationskurve zwischen Ostwald (Lehrbuch, S. 1012) und dem Vf. Der letztere legt seinen früher[5]) eingenommenen Standpunkt eingehend dar und behauptet ihn. *Kpl.*

E. Wickersheimer. Neue Gesetze der Tonometrie, die man aus den Versuchen von Raoult ableiten kann[6]). — Aus der Clapeyronschen Gleichung und der Formel für die relative Dampfdruckerniedrigung wird rechnerisch das folgende Gesetz abgeleitet: „Die zur Abtrennung der gleichen Quantitäten Lösungsmittel aus einer Lsg. im festen Zustande oder als Dampf erforderlichen Wärmemengen verhalten sich wie die Quadrate der absoluten Temperaturen des Smp. und des Sdp." Auch einige weitere Folgerungen werden aus den genannten Gleichungen gezogen. *Kpl.*

H. C. Biddle. Über Molekulargewichtsbestimmungen[7]). — Vf. verwendet zur Mol. Best. die direkte Messung der Tensionserniedrigung. Aus der Raoultschen Formel für die Verminderung der Dampfspannung wird der Ausdruck $M = K \frac{100}{f - f'} \frac{P}{W}$ abgeleitet. M bedeutet das gesuchte Mol. Gew., K eine Konstante, $f - f'$ die an einem Differentialmanometer abgelesene Tensionserniedrigung, P und W die Menge Substanz und Lösungsmittel in Grammen. Die gefundenen Zahlen zeigen mit den theoretischen sehr gute Übereinstimmung. Bemerkenswert ist, daß Jod in Ä. (braune Lsg.) und in Schwefelkohlenstoff (violette Lsg.) das gleiche Mol. Gew. 2 ergibt. Dieser Wert ließ sich auch für die Lsg. des Jods in Ä. durch direkte Messungen des osmotischen Druckes nach Pfeffer mit einer Membran von Ferrocyankupfer nachweisen. *W. H.*

G. Barger. Mikroskopische Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten[8]). — Bringt man zwei Lsgg. in demselben Lösungsmittel in einen geschlossenen Raum, so wird das Vol. der Lsgg. sich ändern, wenn sie verschiedenen Dampfdruck haben. Dies Prinzip wird

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 842—848. — [2]) Daselbst, S. 110—111. — [3]) Daselbst **15**, 964 u. 994. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 671—685. — [5]) Daselbst **36**, 257, 413, 710; **37**, 129; **38**, 227. — [6]) Compt. rend. **137**, 319—322. — [7]) Amer. Chem. J. **29**, 341—352. — [8]) Chem. News **87**, 222.

zur Mol. Best. in der Weise benutzt, daß die zu prüfende Lsg. und eine Lsg. von bekanntem Dampfdruck getrennt voneinander in ein Kapillarrohr gebracht werden, worauf nach einiger Zeit mikroskopisch die Längenänderungen der Flüssigkeitssäulen gemessen werden. Durch Vergleich mit verschiedenen bekannten Lsgg. läßt sich so angenähert der Dampfdruck der zu untersuchenden Lsg. feststellen. Hierdurch ist das Mol. Gew. des Gelösten gegeben. *Kpl.*

William Chattaway. Notiz über die Flüchtigkeit wässeriger Lösungen von Essigsäure[1]. — Eine 4,27 %ige Lsg. von Essigsäure zeigte beim Verdunsten in offener Schale bei Temperaturen zwischen 14 und 18° folgende Änderungen im Säuregehalt:

Nach Tagen:	2	3	6	7	9	11	13	15
Säuregehalt:	4,35	4,35	4,35	4,36	4,40	4,47	4,53	4,69 Proz.

Im Dampf ist also relativ mehr Wasser enthalten als in der Lsg. — Für die Konstanz im Gehalt während der ersten Zeit fehlt eine Erklärung. *Kpl.*

Sydney Young und Emily C. Fortey. Die Dampfdrucke und Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen. 2. Mitteilung[2]. — Vff. haben früher gezeigt, daß der Dampfdruck P eines Flüssigkeitsgemisches durch die Dampfdrucke P_A und P_B der beiden Komponenten bei konstanter Temperatur und der Gew.-Proz.-Gehalt p der Fl. A mit Hilfe der Gleichung $100\,P = p \,.\, P_A + (100 - p)\,P_B$ berechnet werden kann, wenn bei dem Vermischen der beiden Fll. keine Vol.- und keine Wärmeänderung auftritt. Die Beziehung zwischen Dampfdruck und prozentiger Zus. kann also durch eine Gerade dargestellt werden. Das Gleiche gilt nach van der Waals für Fll., deren kritische Drucke gleich sind, wie Vff. an dem Paar Chlor- und Brombenzol nachweisen konnten[3]. Ähnliches gilt nach Speyers überhaupt für Fll. von normalem Mol. Gew. Zur Prüfung dieser Verhältnisse untersuchten Vff. Flüssigkeitspaare von ähnlicher Konstitution, aber ungleichen kritischen Drucken: Äthyl- und Propylacetat, Toluol und Äthylbenzol, n-Hexan und n-Octan, Toluol und Bzl., Bzl. und Kohlenstofftetrachlorid. Es wurden die Temperatur- und Volumenänderungen beim Vermischen der Fll. festgestellt und die Sdpp. der einzelnen Mischungen bestimmt. Die Übereinstimmung mit der oben gegebenen Formel zeigte sich für Fll. ähnlicher Konstitution, auch wenn die kritischen Drucke weit auseinander lagen. Dagegen war die Bedingung des normalen Mol. Gew. (Speyers) nicht hinreichend. Von allen untersuchten Flüssigkeitspaaren zeigten nur Chlor- und Brombenzol, welche gleichen kritischen Druck aufweisen, absolut keine Volumen- und Temperaturänderung beim Mischen. Bei allen anderen überstieg die Differenz die Versuchsfehler. Immerhin sind auch für diese anderen Fll. die Abweichungen der Dampfdrucke von der Formel so klein, daß die Frage, ob Gleichheit der kritischen Drucke zur vollständigen Übereinstimmung mit der Formel notwendig ist, noch offen bleibt. *W. H.*

Sydney Young. Die Dampfdrucke und Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen. 3. Mitteilung[4]. — Für zwei Fll. ähnlicher Konsti-

---

[1]) Analyst **28**, 29—31. — [2]) Chem. Soc. J. **83**; **84**, 45—68. — [3]) Daselbst **81**, 752. — [4]) Daselbst **83**, 68—77.

tution, deren Dampfdrucke nach der im vorhergehenden Referate angegebenen Formel berechnet werden können, läßt sich die Beziehung zwischen Tension und mol. Zus. durch eine gerade Linie darstellen. Die Abweichung der Kurve, die in analoger Weise für Sdp. und mol. Zus. erhalten wird, von einer Geraden, ist um so geringer, je kleiner die Differenz Δ zwischen den Sdpp. der beiden Komponenten ist. Dem Werte Δ ist ferner der mol. Proz.-Gehalt der einen Komponente A in dem Gemisch, welches die maximale Abweichung von der Geraden aufweist, proportional. Dieser Proz.-Gehalt läßt sich mit genügender Genauigkeit nach der Formel berechnen $p_D = 50 + 0{,}18\,\Delta$, wie an einer Tabelle von 19 Flüssigkeitspaaren gezeigt wird. Auch die maximale Abweichung läßt sich nach einer komplizierteren Formel berechnen, die ausführlich diskutiert wird. Gemische, deren Siedekurven ein Minimum besitzen, werden vornehmlich aus assoziierten Fll. bestehen, eine Ausnahme bilden nur Wasser und Methylalkohol. *W. H.*

Sydney Young. Notiz über Mischungen von konstantem Siedepunkt [1]). — Thorpe hat durch Bestimmung der Dampfd. des konstant bei 55,6 bis 55,9° sd. Gemisches von Kohlenstofftetrachlorid und Methylalkohol das Verhältnis 78,1 CCl_4 : 21,9 CH_3OH der Komponenten gefunden. Vf. hat diese Verhältnisse näher untersucht und fand durch Dest. verschiedener Gemische den konstanten Sdp. 55,70° und die Zus. 79,44 CCl_4 : 20,56 CH_3OH durch Bestimmung der D. des Destillats der konstant sd. Mischung. Zum Schluß werden die Resultate verschiedener Autoren mit den Daten von Young und Fortey verglichen und diskutiert. *W. H.*

Iw. Kablukow, A. Solomonow und A. Galine. Über Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässerigem Äthylalkohol [2]). — Bei der vorliegenden Untersuchung, welche bezweckt, die Veränderungen von Druck und Zus. des Dampfes von Salzlösungen in Wasser-Äthylalkohol in ihrer Abhängigkeit von der Konz. des Alkohols, und des Salzes zu erforschen, wurde zur Bestimmung des Druckes und der Zus. des Dampfes die dynamische Methode benutzt, d. h. der Druck beobachtet, unter welchem die Fl. bei gegebener Temperatur sd. Aus der Untersuchung geht hervor, daß die Vergrößerung des Dampfdruckes durch ein Salz ungefähr der Konz. des Salzes proportional ist, daß ferner der Einfluß, welchen der aufgelöste Körper auf die Größe des Dampfdruckes ausübt, in Zusammenhang steht mit dessen relativer Löslichkeit in beiden Bestandteilen des Lösungsmittels. So verändert die Auflsg. der Weinsäure kaum den Dampfdruck der Lsgg., während das in Alkohol besser als in W. lösliche $HgCl_2$ den Dampfdruck erniedrigt. Nichtelektrolyte verändern den Dampfdruck weniger als Elektrolyte. Nach der Auflsg. von Körpern wie KCl, NaCl, KBr in W.-Alkohol wird der Gehalt des Dampfes an Alkohol größer, bei der Auflsg. von Weinsäure bleibt er unverändert, bei der Auflsg. von $HgCl_2$ wird er kleiner. *L.*

G. Timofeew. Einige Versuche über die Anwendbarkeit der Nernstschen Formel für Gemische zweier Lösungsmittel [3]). — Zur

[1]) Chem. Soc. J. 83, 77—83. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 399—407. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 646—648.

Kontrolle der von Nernst[1]) angegebenen Formel wurden nach der Siedepunktsmethode Versuche mit in W. + Essigsäure und in W. + Essigsäure + Bzl. gelöster Borsäure und Benzoësäure unternommen. Die erhaltenen Resultate bestätigen die Formel. *Kpn.*

Siegfried Toeche-Mittler. Zur Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedeverfahren. Mit vier Figuren im Text und drei Abbildungstafeln. Kieler Dissertation (L. Rügheimer). 8⁰. 57 S. Berlin, E. S. Mittler u. Sohn, 1903. — Es wurde das Molekulargewicht nach der Raoultschen Formel für die Dampfdruckerniedrigung bestimmt. Die Dampfdruckerniedrigung wurde in bekannter Weise aus der Erhöhung des Siedepunktes durch den gelösten Stoff und dem Einfluß der bloßen Druckvermehrung auf die Erhöhung des Siedepunktes von Lösung und Lösungsmittel bestimmt. Mit anderen Worten: es wurde die Konstante der Siedepunktsformel eliminiert, indem für sie der Wert eingesetzt wurde, der sich aus dem Druckkoëffizienten des Siedepunktes ergibt. Die Versuche wurden mit Quecksilber- und mit Luftthermometer durchgeführt an Lsgg. in Bzl., Äthylalkohol und Äther. Die Größe der Flamme ist auf die Resultate ohne erheblichen Einfluß. *Bdl.*

J. F. Eijkman. Über einen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts durch Siedepunktserhöhung[2]). — Der Apparat besteht aus einem als Siedemantel für das reine Lösungsmittel und gleichzeitig als Luftkühlung dienenden etwa 40 cm langen und 4 cm weitem Glasrohr. Darin befindet sich — durch einen umgelegten Platindraht verschiebbar — ein kürzeres und engeres Gefäß, in das das eigentliche Siedegefäß mit engem Seitenrohr eingeschmolzen ist. Das in $^1/_{10}$-Grade geteilte Thermometer soll gleichzeitig zur Messung des Volumens der Flüssigkeit dienen. In den Siedemantel kommen 40 bis 50 ccm, in das Siedegefäß 5 bis 10 ccm Flüssigkeit. Durch eine Serie von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt man durch graphische Extrapolation die Zahl für unendliche Verdünnung. — Vf. teilt die für Cyklohexan und Cyklopentan gefundenen Werte mit. *Op.*

Alfred Lehner. Modifikation des Landsbergerschen Apparates für Molekulargewichtsbestimmung[3]). — Um an Lösungsmittel zu sparen, wird der Landsbergersche App. so modifiziert, daß das Siedegefäß sich direkt in dem Gefäß zur Entwickelung der Heizdämpfe befindet; das letztere ist mit Rückflußkühler versehen, der so mit dem Siedegefäß verbunden ist, daß die aus diesem austretenden Dämpfe kondensiert werden und dann in das äußere Gefäß zurückfließen. Die Arbeitsweise ist wie beim ursprünglichen Landsbergerschen App. *Kpl.*

Richard Meyer und Paul Jaeger. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach Landsberger[4]). — Um mit dem hochsiedenden und hygroskopischen Eisessig nach Landsberger Mol. Best. ausführen zu können, erhitzen die Vff. den Dampfmantel des Siedegefäßes direkt und sorgen für völligen Ausschluß von Feuchtigkeit; ferner bestimmen sie nicht die Sdpp. des Lösungsmittels und *einer* Lsg., sondern die Sdpp. *zweier* Lsgg., weil sich dabei das Temperaturmaximum schärfer

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 1; JB. f. 1893, S. 73. — [2]) Chem. Weekblad. **1**, 47—50; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 1407—1408. — [3]) Ber. **36**, 1105—1110. — [4]) Daselbst, S. 1555—1560.

erkennen läßt. Der beschriebene App. ist auch für andere hochsiedende Fll. (Anilin) gut verwendbar. Die gefundenen Mol. Gew. stimmen sehr scharf. *Kpl.*

Ernst Beckmann. Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrößen. VII.[1]). — 1. *Siedemethode*: Der früher beschriebene App. zur Heizung mit strömendem Dampf[2]) ist weiter verbessert worden; das Dampfeinleitungsrohr für das Siederohr ist zum großen Teil in den Siedemantel verlegt; der Sicherheitstubus sitzt jetzt an einer höheren Stelle, so daß die Entzündung von Dämpfen vermieden wird. Ferner sind besondere Ausführungsformen beschrieben, die ein Zurückdestillieren nur in das Siedegefäß oder nur in den Mantel gestatten. 2. *Gefriermethode*. Die Neuerungen beziehen sich alle auf App. mit mechanischer Rührung. — Beim elektromagnetischen Rührer wird der Eisenkern statt mit Platin mit einer säurefesten Emaille umgeben, der Elektromagnet hat eine gerade Spule erhalten, wodurch Handlichkeit und Beanspruchung des Gefrierrohres verbessert werden. Als Unterbrecher für die elektromagnetische Rührung dient ein Metronom- mit Platinkontakten oder auch ein Uhrwerkunterbrecher; der letztere kann so eingerichtet werden, daß er auch als mechanischer Rührer zu benutzen ist, wobei dann natürlich der Elektromagnet fortfällt. — Die Genauigkeit der Resultate ist zu erhöhen, wenn man nach Nernst und Abegg den Einfluß des Kältebades, der Rührgeschwindigkeit u. s. w. auf den Gefrierpunkt berücksichtigt. — Zur Herstellung konstanter Außentemperaturen sind für wässerige Fll. eine Reihe von Kryohydraten zu gebrauchen. Für tiefe Temperaturen kann als Kühlbad fl. Luft in einem Dewargefäß dienen, die vom eigentlichen Gefriergefäß durch einen nach Belieben zu evakuierenden Luftmantel getrennt ist. — Zum Schluß geht der Vf. auf die Kritiken über seinen Gefrierapp. ein. *Kpl.*

Ernst Beckmann. Gefrier- und Siedeversuche zu Molekulargewichtsbestimmungen[3]). — I. *Schmelzpunkts- und Isomerieerscheinung bei Methylenjodid.* Bei der Benutzung von Methylenjodid zu Gefrierversuchen zeigt es sich, daß diese Substanz auch nach sorgfältigster Reinigung zwei Smpp. besitzt. Die Smpp. der kristallisomeren Substanzen liegen unter 734 mm Druck bei + 4 bzw. + 4,47°; es kommen den beiden Substanzen auch verschiedene Gefrierpunktskonstanten zu. Die mit diesem Lösungsmittel ausgeführten Mol. Best. von S., P. und J. ergeben die gleichen Molekulargrößen wie in Schwefelkohlenstoff. — II. *Molekulargewicht von Aluminium- und Ferriverbindungen.* Zur Entscheidung der Frage nach der Molekulargröße von Aluminium- und Eisenchlorid hat Vf. die Molekulargewichte dieser Substanzen in ätherischer und alkoholischer Lsg. bestimmt. Wiewohl sich aus den erhaltenen Siedepunktserhöhungen die einfachen Molekulargrößen ergeben, ist es nach dem Vf. nicht ausgeschlossen, daß größere Moll. in Lsgg. existieren können, da die benutzten Lösungsmittel eine große Reaktivität und dissoziierende Kraft besitzen. Zur Vermeidung von Komplikationen bestimmt Vf. das Molekulargewicht von Aluminiumbromid in siedendem Brom selbst, das

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 161—196. — [2]) Daselbst **40**, 144. — [3]) Daselbst **46**, 853—866.

einen Körper von geringer dissozierender Kraft darstellt. Hauptbedingung für das Gelingen des Versuchs ist die Reinheit des verwandten Broms. Das Bromaluminium wurde zur Vermeidung von Fehlerquellen durch Einwirkung von Al auf Br im Siedegefäß selbst erzeugt, wobei durch geeignete Vorsichtsmaßregeln eine zu stürmische Reaktion vermieden wurde. Bei diesen Versuchen ergab sich die Molekulargröße zu Al_2Br_6. Die gleichen Versuche mit Fe hatten wegen der geringen Löslichkeit des Eisenbromids keinen Erfolg. Folgende Molekulargrößen wurden noch in sdd. Brom festgestellt: $SnBr_4$, $SbBr_5$ und $AsBr_3$. *Op.*

L. Rügheimer. Bestimmung des Molekulargewichtes der Metallchloride [1]). — Als Lösungsmittel für die ebullioskopische Mol. Best. von Metallchloriden schlägt der Vf. Metallchloride vor, die großes Lösungsvermögen besitzen und die Dissoziation des Gelösten verhindern. *Wismutchlorid* (Sdp. = 447°) war vielfach anwendbar. Die Mol. Best. erfolgte aus der relativen Dampfdruckverminderung des Lösungsmittels bei der Temp. der siedenden Lsg. Die Dampfdruckverminderung wurde indirekt bestimmt mit Hilfe eines kurzen Stückes der Siedekurve des Lösungsmittels. — In Wismutchlorid zeigten NaCl, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$ und $CuCl_2$ das der einfachen Formel entsprechende Mol. Gew. *Kpl.*

Efisio Mameli. Über das ebullioskopische Verhalten von Phenolen, Alkoholen, Oximen und Säuren in Benzollösung [2]). — Nach dem von Oddo [3]) angegebenen Verfahren wurde das ebullioskopische Verhalten verschiedener Stoffklassen in Benzol untersucht. I. *Phenole*: Zur Untersuchung kamen: *Phenol*, *p-Kresol*, *Carvacrol*, *β-Naphtol*, *Brenzkatechin und Resorcin.* In sehr verd. Lsgg. ist das Mol. Gew. allgemein kleiner als normal; bei Lsgg. von 2 bis 6 Proz. wird normales Mol. Gew. erhalten und bei steigender Konz. nehmen die Werte etwas zu; das einfache Mol. Gew. wird jedoch nicht erheblich überschritten; es tritt also keine weitgehende Polymerisation ein. II. *Alkohole: n-Octylalkohol*, *sekundärer Octylalkohol*, *Cetylalkohol*, *Benzylalkohol und Cuminalkohol* zeigen normales Verhalten wie die Phenole. Die bei den kryosk. Bestst. auftretenden Anomalien wiederholen sich hier nicht. III. *Oxime*: *Salicyloxim*, *Piperonaloxim*, *Campheroxim und γ-Campherdioxim* zeigen in sehr verd. Lsgg. etwas zu niedrige Mol. Geww., welche zuerst mit der Konz. rasch, sodann langsam zunehmen; die Polymerisation wird nicht sehr erheblich und bleibt stets weit geringer, als bei den kryosk. Bestst. gefunden wurde. IV. *Säuren:* Untersucht wurden: *Essigsäure*, *Monochloressigsäure*, *Monobromessigsäure*, *Trichloressigsäure*, *Propionsäure*, *n-Buttersäure*, *Laurinsäure*, *Pimelinsäure*, *Benzoësäure*, *Salicylsäure und Thymotinsäure.* Die Säuren verhalten sich bei der ebullioskopischen Untersuchung ebenso anormal wie bei der kryosk. In sehr verd. Lsgg. zeigen sie mehr oder weniger normale Mol. Geww.; bei steigender Konz. jedoch erhält man bald das doppelte Mol. Gew., bisweilen noch höhere Werte. Diese durch die Carboxylgruppe hervorgerufene Anomalie ist bei den Säuren mit zwei Carboxylgruppen deutlicher ausgeprägt als bei den einbasischen Säuren. — Bei Stoffen mit verschiedenem chemischen

[1]) Ber. 36, 3030—3033. — [2]) Gazz. chim. ital. 33, I, 464—494. — [3]) Daselbst 32, II, 123.

Charakter, z. B. Salicylsäure, Salicyloxim u. s. w., überwiegt der Einfluß der Carboxyl- und Oximidgruppe über den Einfluß der Hydroxylgruppe. *Kpl.*

Ad. Vandenberghe. Beiträge zur Kenntnis der Dissoziation gelöster Stoffe. III. Mitteilung [1]). — Der Vf. hat früher [2]) den Einfluß der Konz. und der Temperatur auf die Dissoziation der Mol.-aggregate assoziierter Stoffe in Lsg. bestimmt, indem er nach der Siedepunktsmethode die Mol. Geww. feststellte. Nunmehr soll der Einfluß von Fremdstoffen auf die Dissoziation der Mol.-aggregate geprüft werden und zwar: 1. für Lsgg. einer assoziierenden und einer nicht assoziierenden Substanz, und 2. für Lsgg. zweier assoziierbaren Stoffe. Zur Verwendung kamen als gelöste Stoffe: *Benzoësäure*, *Salicylsäure*, *Urethan*, *Acetamid*, *Naphtalin*, *Campher*, *Harnstoff*, *Bromcampher*, *Acetanilid und Benzil*, die in den verschiedenartigsten Kombinationen in den Lösungsmitteln *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propylalkohol*, *Äthyl-*, *Propyl- und Isobutylbromid* untersucht wurden. Das Hauptergebnis der Bestimmungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Dissoziation der Mol.-aggregate einer assoziierbaren Substanz durch Zusatz von (assoziierenden oder nicht assozierenden) Fremdstoffen erheblich beeinflußt wird. Hierin weicht also die Molekulardissoziation in Lsgg. von der Gasdissoziation ab, während für den Einfluß von Konz. und Temperatur früher ähnliche Verhältnisse wie bei der Gasdissoziation gefunden wurden. *Kpl.*

P. Bachmann und K. Dziewoński. Über die molekulare Siedepunktserhöhung von Nitrobenzol [3]). — Siedepunktsbestimmungen mit Nitrobenzol lassen sich gut ausführen, wenn der Beckmannsche App. gegen Wärmeausstrahlung geschützt wird. Mit sehr hochsiedenden Stoffen wurde als *molekulare Siedepunktserhöhung des Nitrobenzols* die Zahl 51,03 gefunden. Biltz [4]) hatte die Konstante früher zu 46 angegeben. Die *latente Verdampfungswärme des Nitrobenzols* berechnet sich aus der neu bestimmten Zahl zu 89,85 cal. *Kpl.*

H. Biltz. Über die molekulare Siedepunktserhöhung von Nitrobenzol [5]). — Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß er seinen älteren Wert 46 für die *Siedepunktserhöhung des Nitrobenzols* (vgl. das vorstehende Ref.) neuerdings [6]) korrigiert habe und nunmehr die Zahl 50,4 als zuverlässig betrachte. *Kpl.*

Theodore William Richards. Die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen [7]). — Die Hauptschwierigkeit bei *der genauen Bestimmung von Gefrierpunkten verd. Lsgg.* liegt in der langsamen Einstellung des Gleichgewichts. Um diese an der Grenzfläche zweier Phasen stattfindende Einstellung zu beschleunigen, muß die Grenzfläche nach Möglichkeit vergrößert werden, d. h., es ist mit möglichst großen Eismengen zu arbeiten. Hierdurch wird nun bedingt, daß man die am Gleichgewicht beteiligte Lsg. analysieren muß und nicht von Lsgg. bekannten Gehaltes ausgehen kann. Zur Ausführung dieses Verfahrens benutzt man zweckmäßig ein gut isoliertes Becherglas von etwa $^1/_2$ l Inhalt mit

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1903, S. 908—947. — [2]) Daselbst 1899; S. 657; 1900, S. 206. — [3]) Ber. 36, 971—974. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 425; JB. f. 1896, S. 6. — [5]) Ber. 36, 1110. — [6]) Monatsh. Chem. 22, 627. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. 44, 563—570.

fein zerkleinertem Eis, in dem man zuerst den Nullpunkt des Thermometers bestimmt; sodann wird die Substanz in konz. Lsg. zugesetzt, nach Einstellung des Gleichgewichts die Temperaturerniedrigung bestimmt und die Lsg. analysiert. — Wo größere Genauigkeit erforderlich ist, muß das Thermometer gut vorgekühlt sein, ferner ist der Atmophären- und der hydrostatische Druck zu berücksichtigen. Rapides Schmelzen von Eis verhindert man durch Eintauchen des Gefriergefäßes in ein Bad von annähernd gleicher Temperatur. Zur Prüfung der Methode wurden die *Gefrierpunkte verschiedener Kaliumchloridlösungen* bestimmt. Die gefundenen Molekulardepressionen stimmen mit Abeggs sorgfältigen Versuchen gut überein; die aus den Depressionen berechneten Dissoziationsgrade von KCl-Lsgg. sind genau so groß, wie sie sich aus den besten Leitfähigkeitsbestst. ergeben. Die Konstanz der Thermometerablesungen in Gemischen von viel Eis mit verd. Lsgg. legen den Gedanken nahe, solche Mischungen zum Kalibrieren von Thermometern zu verwenden. *Kpl.*

E. Gilson. Über ein neues Kryoskop [1]. — Der beschriebene App. ist in kompendiöser Form nach dem Beckmannschen Prinzip gebaut. Er besitzt eine durch Wasserturbine angetriebene mechanische Rührvorrichtung. Gekühlt wird nach Raoults Prinzip mit schnell (durch einen Luftstrom) verdampfenden Ä. *Kpl.*

G. Bruni und M. Padoa. Über Beziehungen zwischen den Eigenschaften verschiedener Substanzen als kryoskopische Lösungsmittel und ihren Kristallisationskonstanten [2]. — Vff. haben nach Tammann [3] die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Keimzahl für eine Reihe organischer Verbb. bestimmt und graphisch dargestellt. Es gelangten zur Untersuchung: α-Naphtylamin, Benzylidenanilin, Anethol, Isapiol, Dibenzyl, Triphenylmethan, Stearinsäure, α-Nitronaphtalin, Bromcampher, Chlorcampher, 1, 2, 4- und 1, 3, 4-Chlordinitrobenzol, m-Bromnitrobenzol und m-Chlornitrobenzol. Die gefundenen Werte für die Kristallisationsgeschwindigkeit blieben nie von einer zur anderen Versuchsreihe konstant. Wahrscheinlich sind noch schwer zu bestimmende Ursachen von Einfluß. *W. H.*

G. Bruni und M. Padoa. Über die Beziehungen u. s. w. II. Mitteilung [4]. — Vff. stellen zur näheren Prüfung der Frage, welche Eigenschaften die Fähigkeit einer Verb., als kryosk. Lösungsmittel zu fungieren, beeinflussen, von einer großen Anzahl organischer Substanzen die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, den Smp., die Anzahl der Modifikationen, in denen die Kristalle auftreten können, die Keimzahl, die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Verhalten als kryosk. Lösungsmittel zusammen. In bezug auf letztere Eigenschaft werden die Verbb. je nach der erreichbaren Genauigkeit der Messungen in vier Klassen eingeteilt. Es ergeben sich folgende Beziehungen: 1. Weder die latente Schmelzwärme noch folglich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung sind von irgend welchem Einfluß auf die Fähigkeit eines Körpers, bei kryosk. Untersuchungen als Lösungsmittel zu fungieren. 2. Beziehungen

[1] Chemikerzeit. 27, 926. — [2] Accad. dei Lincei Rend. [12] 2, 95, 119—128. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 24, 152; JB. f. 1897, S. 112. — [4] Accad. dei Lincei Rend. [12] 2, 195—203.

zwischen Konstitution und dieser Fähigkeit ließen sich im allgemeinen nicht auffinden. Nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Triphenylmethans gehören zur ersten der eingeteilten Klassen: sie besitzen große Kristallisationsgeschwindigkeit, schmelzen scharf und besitzen nur eine Kristallform. 3. Den weitaus größten Einfluß besitzen Keimzahl und vor allem Kristallisationsgeschwindigkeit auf das kryosk. Verhalten eines Körpers. Jeder Vorgang, der die Kristallisations-Geschwindigkeit vermindert, schränkt auch die Fähigkeit der Verb., als Lösungsmittel zu fungieren, ein, z. B. in bestimmten Fällen das wiederholte Schmelzen. 4. Die Behauptungen Tammans, daß bei Substanzen, die in verschiedenen Modifikationen auftreten können, die Kristallisationsgeschwindigkeit für jede Form einen besonderen Wert aufweist und keinerlei Beziehung zur Stabilität oder Labilität der betreffenden Modifikationen zeigt, ließen sich an verschiedenen Beispielen bestätigen. 5. Das Auftreten einer Verb. in zwei oder mehr Formen scheint nicht allgemein auf die das erstere begleitenden Phänomene von Einfluß zu sein. Es wird am größten sein, wenn die Smpp. der einzelnen Modifikationen möglichst nahe beieinander liegen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. *W. H.*

G. Monti. Über die gewerblichen Anwendungen der Konzentration von Lösungen durch Gefrieren und Erzeugung von Kälte durch Einwirkung konzentrierter Lösungen auf Eis [1]). — Die Versuche, Lsgg. durch Ausfrieren zu konz., sind meist daran gescheitert, daß die konz. Lsg. sich zwischen die Eiskristalle lagert und von diesen nicht zu trennen ist. Der Vf. arbeitet bei Wein, Bier und dergleichen nun so, daß er die Fll. in einer Röhre gefrieren läßt und sodann den oberen Teil auftaut; es verdrängt dann das Schmelzwasser die konz. Lsg. zwischen den Eiskristallen, so daß man das reine Eis abtrennen kann. — Die Konz. von Lsgg. durch Ausfrieren stellt sich ökonomisch günstig. *Kpl.*

Meyer Wildermann. Über den Einfluß von Nichtelektrolyten und Elektrolyten auf den Dissoziationsgrad [2]). — Nach der Dissoziationstheorie wird der Dissoziationsgrad von Elektrolyten durch Hinzufügen eines Nichtelektrolyten nicht, durch Hinzufügung eines Elektrolyten mit einem gleichen Ion in einem berechenbaren Grade beeinflußt. Beide Folgerungen der Theorie sind durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Da diese Bestätigung aber wegen Änderung der Beweglichkeit der Ionen unsicher sein kann, prüft Vf. die Frage mit Hilfe von sehr genau ausgeführten Gefrierpunktsmessungen. Als Elektrolyte wurden HCl, HNO_3, Dichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure benutzt. Zunächst ergaben Gefrierpunktsmessungen an den beiden organischen Säuren, daß sie dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen, und daß die Dissoziationsgrade, die man aus diesen Messungen erhält, mit den aus der Leitfähigkeit berechneten Dissoziationsgraden übereinstimmen. Zufügen von Glycerin änderte den Dissoziationsgrad der vier Säuren nicht, womit zugleich bewiesen ist, daß die Molekularerniedrigung von Glycerin in verd. Lsgg. konstant ist und von der Anwesenheit der Säuren un-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 765—766. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 42—63.

beeinflußt bleibt. — Ferner wurden die beiden organischen Säuren mit HCl und HNO_3 gemischt und gemessen. Die Dissoziationserniedrigung der ersteren ergab sich übereinstimmend mit der Theorie, deren mathematischen Ausdruck Vf. entwickelt. *H. D.*

K. Auwers (Nach Versuchen von G. Mann und E. Gierig.) Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und kryoskopischem Verhalten von Lösungsmitteln [1]). — Ebenso wie für gelöste Stoffe ein Zusammenhang zwischen ihrer Konstitution und ihrem kryosk. Verhalten besteht, finden sich auch — wie bereits früher festgestellt wurde [2]) — gewisse Beziehungen zwischen den gleichen Eigenschaften der Lösungsmittel. Diese Gesetzmäßigkeiten sollten in der vorliegenden Untersuchung systematisch erforscht werden und zwar an den Parasubstitutionsprodukten des Toluols: *p-Xylol, p-Chlortoluol, p-Bromtoluol, p-Jodtoluol, p-Nitrotoluol, p-Toluidin, p-Toluylsäuremethylester.* Diese Stoffe wurden mit Benzol als Lösungsmittel verglichen, da Toluol für kryosk. Zwecke nicht verwendbar ist. Für einige dieser Stoffe mußte die *mol. Gefrierpunktsdepression* neu bestimmt werden; sie ist für p-Chlortoluol 56, p-Bromtoluol 113, p-Toluylsäuremethylester 65 und für p-Toluidin 53. — Als gelöste Stoffe wurden verwendet: *m-Oxybenzoësäuremethylester, o-, m- und p-Cyanphenol, Formanilid, o- und p-Formotoluid und Formo-p-anisidid.* Das sehr umfangreiche, in Tabellen und Kurventafeln niedergelegte Versuchsmaterial gestattet nun, in Verb. mit den früheren Ergebnissen eine Reihe von Schlußfolgerungen zu ziehen, deren wichtigste die folgenden sind: Treten in das Benzolmolekül Substituenten ein, so wird sein Anomalisierungsvermögen als Lösungsmittel im allgemeinen herabgemindert. Den geringsten Einfluß übt die Methylgruppe aus; es folgen Chlor, Brom und Jod, deren Einfluß erst erheblich wird bei Disubstitutionsprodukten. Kräftig abschwächend auf das Anomalisierungsvermögen wirkt die NO_2-Gruppe, noch stärker COOH, die NH_2-Gruppe endlich hebt es ganz auf. Vergleicht man die Wirkung der Substituenten, je nachdem sie im Gelösten oder im Lösungsmittel vorhanden sind, so kann man sie zunächst in stark wirkende und in schwach wirkende einteilen; die Stärke der Wirkung ist — in gewissen Grenzen — die gleiche, der Sinn der Wirkung ist im Gelösten und im Lösungsmittel entgegengesetzt. Unter gewissen Annahmen für einige noch nicht genauer untersuchte Gruppen lassen sich die einfacheren Substituenten in die folgende Reihe ordnen, in der jedes folgende Glied die kryosk. Abnormität des Gelösten verstärkt und umgekehrt das Anomalisierungsvermögen des Lösungsmittels wirksamer abschwächt als das vorhergehende: CH_3, Cl, Br, J, NO_2, COOR, CN, CHO, NH_2, COOH, OH. Die Stellung der NH_2-Gruppe ist noch unsicher. Diese Beziehungen treffen nicht nur für die hier untersuchten Phenole und Amide als gelöste Substanzen, sondern wahrscheinlich auch für alle anderen kryosk. anormalen Stoffe zu. *Kpl.*

K. Auwers. (Nach Versuchen von E. Gierig.) Kryoskopische Notizen [3]). — Die kryosk. Untersuchung einiger Naphtole in *p-Dibrombenzol* zeigte nichts wesentlich neues. — Für die mol. Gefrierpunkts-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 513—544. — [2]) Daselbst **30**, 300; JB. f. 1899, S. 52. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 629—631.

erniedrigung des p-Azoxyanisols erhält man sehr stark wechselnde Werte, so daß dieser Stoff für kryosk. Untersuchungen nicht anwendbar zu sein scheint. *Kpl.*

James Charles Philip. Gefrierpunktskurven einiger binärer Gemische organischer Substanzen, besonders von Phenolen und Aminen [1]). — Es sollten die Gefrierpunktskurven solcher Gemische untersucht werden, bei denen die Komponenten zu einer Verb. zusammentreten; hierfür waren besonders geeignet Phenole und Amine. Die erwartete „Salzbildung" trat nicht ein bei den Gemischen von *Phenol* und *Diphenylamin*, sowie von *o-Nitrophenol* und *p-Toluidin*, deren Gefrierpunktskurven lediglich aus zwei fast geradlinigen Zweigen bestehen, die sich im kryohydratischen Punkte treffen. Bei den anderen untersuchten Systemen dagegen trat noch ein dritter Zweig mit einem Temperaturmaximum (Smp. der Verb.) auf, der die Gefrierpunkte der Verb. mit Überschuß an einer der Komponenten darstellt. — Die folgenden Gemische wurden untersucht:

Gemisch	Eutektischer Punkt der Verb. mit dem Phenol	Smp. der Verb.	Eutekt. Punkt der Verb. mit dem Amin
p-Kresol-Anilin	9°	21,1°	—
Phenol-Harnstoff	35°	61°	etwa 61°
Phenol-α-Naphtylamin .	15,9°	28,6°	24°
Phenol-p-Toluidin . . .	8°	28,5° u. 30°	20°
α-Naphtol-p-Toluidin . .	52°	54°	30°
Phenol-Pikrinsäure . . .	36°	83°	—

Die Verbb. enthalten meist je 1 Mol. der Komponenten, nur auf 1 Mol. Harnstoff kommen 2 Moll. Phenol. — Beim System Phenol-α-Naphtylamin konnten die Gefrierpunktskurven der Komponenten bis weit über den eutektischen Punkt hinaus realisiert werden (labile Zustände). Besonders bemerkenswert ist das System Phenol-p-Toluidin; die Verb. der beiden Stoffe tritt nämlich in zwei Formen auf. 1. Hexagonale Platten (Smp. 28,5°; labil). 2. Nadeln (Smp. 30°; stabil). Infolgedessen existieren zwei Gefrierpunktskurven der Verb., deren eine (die obere) der stabilen, deren andere der labilen Form entspricht. Im allgemeinen machen sich bei Abkühlungsversuchen beide Smpp. bemerkbar, indem nach Aufhebung der Unterkühlung zuerst ein Stillstand des Thermometers auf der labilen Schmelzpunktskurve erfolgt, sodann ein weiteres Steigen bis zum stabilen Smp. des betreffenden Gemisches stattfindet. *Kpl.*

Harry C. Jones und Grantland Murray. Die Verminderung der Assoziation einer Flüssigkeit durch die Gegenwart einer anderen assoziierten Flüssigkeit [2]). — Es wurde die Gefrierpunktserniedrigung von Lsgg. von W. in Essigsäure und Ameisensäure bestimmt. Das Molekulargewicht des *Wassers* entspricht in verd. Lsgg. in beiden Lösungsmitteln der Formel H_2O und steigt erst bei sehr hohen Konzz. auf Werte, die etwa der Formel $(H_2O)_2$ entsprechen. Da im reinen Zustande Wasser

[1]) Chem. Soc. J. **83**, 814—834. — [2]) Amer. Chem. J. **30**, 193—205.

anscheinend Moleküle der Formel $(H_2O)_4$ besitzt, ergibt sich, daß die selbst stark assoziierten Fll., Ameisen- und Essigsäure, das Molekulargewicht einer ihnen beigemischten polymerisierten Fl. herabdrücken. Damit steht im Einklang, daß häufig die elektrolytische Dissoziation eines Elektrolyten in einem Gemisch zweier Lösungsmittel kleiner ist, als in jedem für sich. Da assoziierte Fll. im Gemisch kleinere Molekulargewichte annehmen, geht auch das der Polymerisation parallele Dissoziationsvermögen bei der Mischung zurück. *Bdl.*

Harry C. Jones u. Frederick M. Getman. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte[1]). — Wie zahlreiche Untersuchungen ergeben haben, besitzt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung vieler Elektrolyte ein Minimum, das meist in der 0,1 bis 0,2 normalen Lsg. liegt, und steigt in den konz. Lsgg. über den theoretischen Wert. Bei der Bestimmung des Leitvermögens zeigt sich dieses Minimum nicht, sondern das mol. Leitvermögen steigt ganz regelmäßig mit der Verdünnung. Vff. untersuchen an einer großen Anzahl von chemisch und physikalisch ganz verschiedenen Körpern auch in konzentrierteren Lsgg. ihr Verhalten in bezug auf Leitvermögen, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und den Brechungsexponenten — mittels des Pulfrichschen Refraktometers — und beschreiben eingehend die benutzten Methoden und deren Fehlerquellen, die zum Teil nicht unbedeutend sind. Die erhaltenen Resultate werden mit denen anderer Forscher verglichen und graphisch dargestellt. Mit Ausnahme von Na-, K- und NH_4-Nitrat geben alle untersuchten Elektrolyte abnorme Gefrierpunktserniedrigung. Die Chloride der zweiten Gruppe des periodischen Systems zeigen eine größere mol. Erniedrigung als die der ersten Gruppe. Im allgemeinen liegt die Gefrierpunktskurve der Säure über der der Salze, die sie mit den Metallen der ersten Gruppe bildet, aber unter der für die Salze der zweiten Gruppe. Wie es scheint, ordnen sich die molekularen Erniedrigungen für ähnliche Substanzen nach dem Molekulargewicht. Die Kurven für das Leitvermögen verlaufen alle normal. Die Kurven für die Brechungsexponenten bilden vollkommen gerade Linien. Die wenigen Kurven für den Sdp. zeigen zwar ein mehr oder weniger ausgesprochenes Minimum, doch sind die erhaltenen Werte nicht genau. *Op.*

W. A. Roth. Gefrierpunktserniedrigungen durch Nichtelektrolyte in konzentrierten wässerigen Lösungen[2]). — Die zu großen oder zu kleinen Gefrierpunktserniedrigungen, welche konzentriertere Lsgg. von Nichtelektrolyten zeigen, mußten sich, wenn keine Assoziation oder Hydratation auftritt, nach Nernst[3]) und Jahn[4]) durch die „Wechselwirkung" der gelösten Moll. erklären lassen. Aus der Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten (N_2O in Glycerinlösungen [Roth][5]); H_2 in Rohrzuckerlösungen [Steiner][6])) ergeben sich nach der Jahnschen Rechenweise Zahlen für die Wechselwirkung der gelösten Nichtelektrolyte ($\varphi_{12'}$), die konstant und von derselben Größenordnung sind, wie die aus Gefrierpunktserniedrigungen von Glycerin- und Rohrzucker-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 244—286. — [2]) Daselbst 43, 539—564. — [3]) Daselbst 38, 487—497. — [4]) Daselbst 41, 257—301. — [5]) JB. f. 1897, S. 42. — [6]) JB. f. 1894, S. 131.

lösungen berechneten (φ_{00}). Isomere Körper zeigen häufig dieselben Abweichungen von der Theorie. Vf. untersucht Lsgg. von Traubenzucker, Chloralhydrat, Essigsäure, Thioharnstoff und Glycocoll in einem großen App., der denjenigen von Abegg[1]) und Hausrath[2]) ähnelt. An dem Beckmannthermometer (Jenaerglas 59''') konnte $^1/_{5000}{}^0$ sicher abgelesen werden; Vf. hält aber die Bruchteile eines tausendstel Grades für nicht reproduzierbar. Die Korrekturen für Kaliberfehler, den herausragenden Faden, Druckänderungen, den Einfluß des Kältebades und der Rührwärme werden angebracht; die mit dem Eis in Gleichgewicht befindliche Lsg. wird analysiert, nur bei verd. Traubenzuckerlösungen wird die Konz. aus derjenigen der ursprünglichen Lsg. und aus der Unterkühlung berechnet, was nach Kontrollverss. genau ist. Bei konz. Lsg. von *Traubenzucker* beobachtet der Vf. ein allmähliches Ansteigen der mol. Gefrierpunktserniedrigung, das dem Abfall der Birotation parallel geht (0,918 n . 1,826°, 1,897°, *1,911°*) (0,608 n . 1,824°, 1,862°, *1,905°*). Schon eine 0,10 n-Lsg. zeigt eine zu große Gefrierpunktserniedrigung (1,863° statt 1,855°); die Differenz gegen die Theorie steigt bei der 1,10 n-Lsg. auf 3,6 Proz. (1,921 statt 1,855°). Bis zur 0,6 n-Lsg. lassen sich die Abweichungen durch einen konstanten Faktor der Wechselwirkung ($\varphi_{00} = -250 \times 10^6$) genau darstellen. Um die Erniedrigung der 1,1 n-Lsg. zu berechnen, müßte man annehmen, daß φ_{00} mit der Temperatur sehr variabel wäre. Wahrscheinlich gelten aber die Jahnschen Formeln für so konz. Lsgg. nicht mehr. Annahme eines Monohydrates in Lsg. würde die Abweichungen nicht erklären. — Für *Chloralhydrat* geht die mol. Gefrierpunktserniedrigung durch ein schwaches Minimum (1,847° für eine 0,6 n-Lsg.). Die Abweichungen von der Theorie sind hier kleiner ($\varphi_{00} = -50 \times 10^6$) als beim Traubenzucker. Bis zur 1,1 n-Lsg. genügt die Annahme einer von der Temperatur unabhängigen Wechselwirkung. Beim *Glycocoll* sinken die Gefrierpunktserniedrigungen rapide unter den Normalwert (0,105 n . 1,826°; 0,423 n . 1,777°; 0,894 n . 1,685°). Die Abweichungen von der Theorie lassen sich durch Annahme von Assoziation oder von Wechselwirkung gleich gut erklären. Bei Essigsäure erschwert die Superposition von Dissoziation und Assoziation die theoretische Behandlung (0,095 n . 1,904°; 0,276 n . 1,860; 1,159 n . 1,802°). — Von *Thioharnstoff* werden nur eine 0,200 n-Lsg. (1,823°) und eine 0,393 n untersucht (1,726°). Die beiden Resultate lassen keine Gesetzmäßigkeit erkennen. Die Gefrierpunktserniedrigungen für Traubenzucker, Chloralhydrat und Essigsäure liegen den von Loomis bzw. Abegg[3]) gefundenen Werten nah und sind kleiner als die frühen Werte von Arrhenius, Abegg und Roloff. *W. A. R.*

L. C. de Coppet. Experimentaluntersuchung über die Ausbreitung der Wärme durch Konvektion in einem Wassercylinder mit vertikaler Achse, der von den Seitenflächen aus erwärmt oder abgekühlt wird. Anwendung auf die Bestimmung der Temperatur des Dichtemaximums des Wassers und wässeriger Lösungen[4]). — Als Hauptergebnis dieser rein physikalischen Untersuchung ist zu erwähnen, daß die Temperatur

[1]) JB. f. 1896, S. 42. — [2]) Ann. Phys. [4] **9**, 527. — [3]) JB. f. 1896, S. 42. — [4]) Ann. chim. phys. [7] **28**, 145—213.

des Dichtemaximums des reinen W. bei normalem Druck zu 4,005° (Quecksilberskala) entsprechend 3,98° der Wasserstoffskala gefunden wurde. *Kpl.*

Wilh. Müller. Über das Dichtemaximum der wässerigen Lösungen einiger organischer Körper[1]). — Nach der Methode von de Coppet[2]) wurden die Dichtemaxima verschieden konz. wäss. Lsgg. von *Phenol*, *Brenzkatechin*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol*, *Phloroglucin*, *Mannit*, *Traubenzucker*, *Oxalsäure*, *Bernsteinsäure* und *Weinsäure* festgestellt, wobei sich zeigte, daß die Molekularerniedrigung (D/m) des Dichtemaximums des reinen W. ungefähr proportional der Konz. der Lsg. ist. Die Änderung des Dichtemaximums ist nicht allein vom Mol. Gew. des Gelösten abhängig, denn die chemische Konstitution ist von großem Einfluß. — Der Wert von D/m wächst mit der Vermehrung der Hydroxylgruppen. Isomere scheinen eine gleiche Erniedrigung des Maximums zu bewirken. *Kpl.*

Carl Forch. Über gewisse Regelmäßigkeiten der Molekularvolumina von anorganischen Salzen in wässeriger Lösung[3]). — Molekularvoll. gelöster Salze (φ_s) werden gewöhnlich unter der Voraussetzung berechnet, daß das Vol. des Lösungsmittels unverändert bleibt; diese Voraussetzung läßt der Vf. fallen; er berechnet dann aus den DD. zweier Lsgg. benachbarter Konz. die Molekularvoll. des Gelösten und des Lösungsmittels unter der einzigen Voraussetzung, daß die Moll. beider Körper in der Lsg. als selbständige Individuen weiter bestehen. Für Zucker ändert sich φ_s nur wenig mit der Konz. und ist auch nicht erheblich von Φ (Molekularvol. des festen Stoffes) verschieden; erheblicher sind die Änderungen bei $NaCl$ und H_2SO_4, während bei $MgSO_4$ gar zum Teil negative Werte für φ_s auftreten, denen keine Bedeutung zukommen kann. — Bei der Ausführung der angedeuteten Berechnung für eine größere Anzahl von Salzen ergaben sich nun gewisse Regelmäßigkeiten in den Werten $\Phi - \varphi_s$ (mol. Vol.-Kontraktion) von n.-Lsgg. für die Halogenverbb., Bromate, Jodate und Nitrate von Na, K und Ag ist $\Phi - \varphi_s$ im Mittel $7{,}6 \pm 0{,}95$, für zweiwertige Elemente in Verb. mit einwertigen Radikalen ist es $12{,}4 \pm 0{,}96$ und für zweiwertige Elemente in Verb. mit H_2SO_4 $18{,}6 \pm 0{,}93$. Hydrate, Carbonate und Sulfate der Alkalimetalle zeigen keine Regelmäßigkeit in bezug auf $\Phi - \varphi_s$; die NH_4-Salze weichen sehr erheblich von den anderen Alkalimetallen ab. Von den zweiwertigen Metallen fügt sich Cd nicht in die angegebenen Regelmäßigkeiten. *Kpl.*

Gustave Happart. Betrachtungen über die Volumänderung, welche Salze beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand erfahren[4]). — Vf. widmet den einschlägigen Arbeiten von Favre und Valson, G. A. Hagemann, Heritsch eine ausführliche Besprechung und führt an 23 in H_2O gelösten anorganischen Salzen Untersuchungen aus betreffs Volumänderung, sowie hierbei auftretende Wärmetönung. Vf. findet, daß bei Konstanz der angewandten H_2O-Menge die Volumänderung der gelösten Salze direkt proportional den angewandten Salz-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 109—112. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **3**, 240; JB. f. 1894, S. 43. — [3]) Ann. Phys. [4] **12**, 591—601. — [4]) L'Institut de Liège, 1903, S. 1—58. (Separatabdruck.)

mengen sind. Wendet man andererseits 100 g Lsg. an und bezeichnet mit y die damit verbundene Volumänderung, mit p den %igen Salzgehalt der Lsg., so besteht die Beziehung $y = c \times (100 - p) \times p$. c ist eine Konstante und ergibt sich umgekehrt proportional den Mol. Geww. der angewandten Salze. Die analogen Beziehungen gelten für die beim Lösen auftretenden Wärmetönungen, es gilt also $y' = c(100 - p) . p$, wo y' die entwickelte Wärme darstellt, d. h. bei Anwendung der gleichen Gewichtsmenge von 100 g Lsg. sowie desselben Salzes besteht die Beziehung $y/y' = const.$ *L.*

J. C. Graham. Über die Messung der Diffusion gelöster Salze[1]). — Zur Messung der Diffusion eines Salzes wird ein cylindrischer App. benutzt, der zuerst ganz mit W. gefüllt ist und aus dem sodann die von unten aufsteigende Lsg. einen Teil des W. verdrängt. Nachdem die Diffusion beendet ist, wird die obere Lsg. schichtenweise aus dem App. entfernt und analysiert. Eine Bestimmung wurde durchgeführt an Natriumchlorid bei 14°. *Kpl.*

J. Travert. Diffusiometer[2]). — Die Diffusionsgeschwindigkeit eines gelösten Stoffes wurde auf optischem Wege gemessen. Es gelingt, die Diffusionskonstante in 25 bis 30 Minuten zu bestimmen. *Bdl.*

Julius Wagner. Über die innere Reibung von Lösungen[3]). — Im Anschluß an frühere Messungen, welche eine Beziehung der inneren Reibung zum periodischen Gesetz ergaben, wird das reiche Zahlenmaterial, welches Mühlenbein[4]) erbracht hat, besprochen. Vf. ist der Ansicht, daß sich eine allgemeine Deutung des Tatsachenmaterials zurzeit noch nicht geben läßt. Im allgemeinen vergrößert ein Stoff mit größerer Reibung als das Lösungsmittel dessen Reibung und verkleinert sie im anderen Falle, doch sind Ausnahmen vorhanden. Außerordentlich gering ist zuweilen der Einfluß, welchen der gelöste Stoff ausübt, die Wirkung steht durchaus nicht im Verhältnis zur Reibung des reinen gelösten Stoffes. Ferner zeigte Nitrobenzol sowohl für sich als auch in äthylalkoholischer Lsg. einen höheren Reibungskoëffizienten, wenn es frisch destilliert war. Außerordentliche Verschiedenheiten zeigten Chinolinpräparate verschiedener Herkunft. *L.*

A. E. Dunstan und W. H. C. Jemmelt. Vorläufige Mitteilung über die Viskosität flüssiger Gemenge[5]). — Die Messungen wurden nach Ostwald bei 25° ausgeführt. Untersucht wurden: 1. Ein Gemisch zweier nicht assoziierender Fll. (Bzl. und Essigester, Bzl. und Schwefelkohlenstoff). Beide wirken aufeinander nicht ein, die Viskosität ist eine additive Eigenschaft, die Kurve stellt annähernd eine Gerade dar. 2. Das Gemisch von einer nicht assoziierenden und einer assoziierenden Fl. (Bzl. und A.): Die Kurve hat ein Minimum bei 6 Proz. A., verläuft aber sonst normal. Auch die Kurve der Smpp. zeigt bei 6 Proz. A. einen singulären Punkt. 3. Das Gemisch zweier assoziierender Fll. (A. und W.). Mit dem Anwachsen jeder der beiden Komponenten steigt die Viskosität bis zu einem Maximum bei 55,83 Proz. A. In diesem Punkt ist A. : W. annähernd wie 1 : 2. Möglicherweise wirkt hier jede

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 212—217. — [2]) Compt. rend. **137**, 1249. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 867—877. — [4]) Über die innere Reibung von Nichtelektrolyten. Diss. Leipzig, 1901. — [5]) Chem. News **88**, 267.

der beiden Komponenten dissoziierend auf die andere ein, so daß eine größere Anzahl wirksamer Moll. entsteht. *W. H.*

Clara C. Benson. Die Zusammensetzung der Oberflächenschichten von wässerigem Amylalkohol[1]). — Zawidski[2]) hatte gefunden, daß der Schaum von wäss. Salzsäure, der durch Seifenzusatz stabiler gemacht war, die Säure in höherer Konz. enthielt als die anderen fl. Schichten. Vf. untersucht das Gemenge von Amylalkohol und W., das von selbst einen beständigen Schaum liefert. Da den verschiedenen Konzz. der Lsgg. sehr verschiedene Oberflächenspannungen entsprachen, wurde die Methode der fallenden Tropfen unter gewissen Modifikationen angewandt. Die Temperatur wurde innerhalb 0,2° konstant gehalten, ebenso mußte auch die Geschwindigkeit des Prozesses konstant gehalten werden, da beide Umstände von Einfluß auf die Anzahl der Tropfen sind. Das Zählen wurde mechanisch ausgeführt. Es ergab sich, daß die Anzahl der Tropfen bei dem Schaum größer war als bei den übrigen Schichten, mithin der Schaum den Amylalkohol in größeren Konz. enthielt. *W. H.*

Stöchiometrie fester Körper.

Th. Rotarski. Über die sogenannten flüssigen Kristalle[3]). — Tammann[4]) hat für die Auffassung der „flüssigen Kristalle" als Suspensionen geltend gemacht, daß auch Emulsionen in dünner Schicht zwischen gekreuzten Nikols das Gesichtsfeld aufhellen, ferner, daß verschiedene Schichten von in einer längeren Röhre aufbewahrtem p-Azoxyanisol verschiedene Temperaturen für das Klarwerden der trüben Schmelze aufweisen, was auf ein Absetzen der Suspension zurückzuführen ist. Vf. gelang es, p-Azoxyanisol, das durch Reduktion von p-Nitroanisol durch Natriummethylat im Autoklaven dargestellt war, in p-Azo- und p-Azoxyanisol zu zerlegen, so daß die Inhomogenität der flüssigen Kristalle bewiesen sei. Das p-Azoanisol wurde durch Vergleich mit synthetisch dargestelltem identifiziert. Tafelförmige Kristalle vom Smp. 160 bis 162°, Kp. 315°. Die nadelförmigen Kristalle des p-Azoxyanisols schm. bei 144 bis 146°. Beide Verbb. ergeben *klare* Schmelzen. Jedoch ist bemerkenswert, daß die Spaltung bei den nach Schenck[3]) durch Reduktion auf dem Wasserbade dargestellten Präparaten nicht gelang. *W. H.*

O. Lehmann. Plastische, fließende und flüssige Kristalle; erzwungene und spontane Homöotropie derselben[5]). — Die bei flüssigen Kristallen auftretende optische Erscheinung der „öligen Streifen" deutet Vf. als Wirkung von Druck- und Zugkräften auf die Orientierung anisotroper Moll. Es wird für dieses Gleichrichtungsbestreben der Name „Homöotropie" vorgeschlagen. Diese kann „spontan" oder durch plastische Deformation „erzwungen" sein. Die physikalischen Eigenschaften (Homöotropie, Zusammenfließen, Zwillingsbildung, Oberflächenspannung) der flüssigen Kristalle werden namentlich an dem von Vorländer entdeckten p-Oxybenzoësäureäthylester eingehend beschrieben.

---

[1]) J. phys. Chem. **7**, 532—536. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **35**, 1. — [3]) Ber. **36**, 3158—3163. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **25**, 341; JB. f. 1898, S. 66. — [5]) Ann. Phys. **12**, 311—341.

Aus den untersuchten Eigentümlichkeiten der flüssigen Kristalle leitet Vf. ab, daß es keinen Amorphismus und keinen Polymorphismus im Sinne der Strukturchemie, der Phasenlehre und der van der Waalsschen Zustandsgleichung geben könne. Die Unterschiede der verschiedenen Modifikationen müssen durch rein qualitativ verschiedene Beschaffenheit der Moll. bedingt sein. *W. H.*

W. Spring. Über die Verminderung der Dichte, die gewisse Körper infolge eines starken Druckes erleiden und über den wahrscheinlichen Grund dieser Erscheinungen[1]). — Im Anschluß an frühere eigene Messungen sowie an solche von G. Kahlbaum, welcher konstatierte, daß die Dichte von Metallen zunimmt, wenn sie einem Druck bis zu 10000 atm. ausgesetzt werden, von da ab aber wieder abnimmt, stellt Vf. die Theorie auf und begründet sie experimentell, daß die Dichteänderung während des ausgeübten Druckes sich in allen den Fällen als Verminderung der D. erweist, wo der fl. Zustand weniger dicht als der feste ist, und als eine Vermehrung der D. im umgekehrten Fall. Der erste Fall ist der gewöhnliche; dagegen dehnt sich Bi beim Erstarren um $^1/_{53}$ des Volums aus, während es durch Druck keine Volumvermehrung erfährt. Um zu prüfen, ob die gepreßten Metalle mehr Energie enthalten als die in den ursprünglichen Zustand durch Erwärmen zurückgeführten, konstruierte Vf. galvanische Elemente dadurch, daß er sich Fäden von Metallen als Elektroden bedient, die durch hohen Druck zum Fließen gebracht worden waren. Die eine Hälfte des Metallfadens wurde auf eine dem Schmelzpunkt naheliegende Temperatur erhitzt, während die andere unverändert gelassen wurde. Die beiden Fäden wurden in eine Lsg. eines Salzes des Metalls getaucht und Sinn und Größe der EMK wurde gemessen. Der in den vier galvanischen Elementen Sn, Pb, Cd, Ag fließende Strom zeigte dann zu dem Bi-Element die entgegengesetzte Richtung. Bei Sn, Pb, Cd, Ag enthielt die gepreßte, nicht erwärmte Elektrode mehr Energie, bei Bi war das Gegenteil der Fall. Wismut zieht sich bei der Kompression zusammen und nimmt bei nachträglicher Erwärmung wieder sein früheres Volumen ein. Vf. nimmt an, daß ein Metall aus Flüssigkeitsmolekülen neben festen Molekülen besteht. Nur die ersteren bzw. deren Änderungen bedingen die Möglichkeit der Änderung des Volumens unter Druck und die Schweißbarkeit. *L.*

Georges T. Beilby. Die Oberflächenstruktur fester Körper[2]). — In einem Vortrage faßt der Autor die Beobachtungen Springs über die Beweglichkeit der festen Stoffe, Roberts-Austens über die Legierungen und die eigenen Forschungen über die Oberflächenstruktur der Metalle (vgl. die nachstehenden Referate) zusammen. *W. H.*

G. T. Beilby. Über die äußerst feine, innige Struktur der Metalle[3]). — Vf. hat die verschiedentlichst behandelten Oberflächen der gewöhnlichen Metalle nach dem Feilen, Polieren, Walzen, Brechen u. s. f. mikroskopisch untersucht und glaubt daraufhin zwei Modifikationen der Metallsubstanzen annehmen zu müssen: 1. als Körnchen oder Schüppchen (Durchmesser $^1/_{300}$ bis $^1/_{400}$ mm, Dicke: weniger als

[1]) Belg. Acad. Bull. 1903, S. 1066—1082. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 1166—1177. — [3]) Brit. Assoc. Rep. 1901, S. 604; Chem. News 84, 163.

$^1/_{12000}$ mm); 2. als durchsichtige glasige Substanz nach dem Polieren und Hämmern. Die durchsichtige Modifikation bedingt im durchfallenden Lichte auftretende Farbe (Gold: grün; Kupfer: rot u. s. w.), enthält aber auch noch Schüppchen. Ebenso kann sie durch mechanische und chemische Behandlung wieder in die körnige Form übergehen. Antimon, Wismut und Zink weisen an den Kristall- bzw. Spaltungsflächen die glasige, an den Bruchstücken die schuppige Modifikation auf. Analog verhalten sich Legierungen und Bleiglanz. *W. H.*

G. T. Beilby. Die Einwirkung von Wärme und Lösungsmitteln auf dünne Metallhäutchen [1]). — Faraday hat gefunden, daß dünne Silber- oder Goldschichten auf Glas bei längerem Erhitzen weit unter dem Smp. klar durchscheinend werden und ihren metallischen Glanz verlieren. Vf. hat Versuche darüber angestellt, indem er die Gold- und Silberfarben der Frankfurter Gold- und Silber-Scheideanstalt (das Metall in gewissem Öl gelöst) auf Glas aufstrich, trocknen ließ und auf 400° erwärmte, wobei nur das Metall in dünner, genügend gleichmäßiger Schicht zurückblieb. Das gleiche Verhalten wie diese zeigen die Oberflächenschichten von massiven Metallstücken. Zur Erklärung führt Vf. die Hypothese an, daß beim Erhitzen auch schon weit unter dem Smp. die Moll. des Metalls so leicht beweglich werden, daß sie ähnlich wie Moll. einer Fl. sich unter der Einw. der Oberflächenspannung zu tropfenartigen oder körnigen Formen zusammenziehen können. Daneben scheint noch eine innere größere Transparenz in Betracht zu kommen. Wenigstens zeigte sich, daß Gold nach dem Amalgamieren und Fortjagen des Quecksilbers ebenfalls klar durchscheinend wurde. Leitfähigkeitsbestimmungen vor und nach dem Erhitzen auf Temperaturen über 300° zeigten ein außerordentliches Anwachsen des Widerstandes. Aus den Versuchen kann man folgern, daß kleine Massen fester Körper zunächst Kugelgestalt annehmen (Sphärokristalle Quinckes), und erst, wenn die Masse groß genug ist, die Kristallbildungstendenz die Wirkung der Oberflächenspannung übertrifft. Dasselbe gilt, wenn die feste Phase direkt aus der Gasphase sich bildet (Magnesiumoxyd, Lampenruß). Es wird eine größere Anzahl von photographischen Aufnahmen solcher Schichten vor und nach dem Erhitzen gegeben. *W. H.*

G. Cartaud. Über Zellenstruktur bei amorphen Stoffen [2]). — Die Oberfläche einiger nach dem Schmelzen plötzlich erstarrter Metalle zeigt unter dem Mikroskop zellige Struktur. Vf. beobachtete am Zink sowie an Aluminium und Glas unter geeigneten Bedingungen in diesen Zellen erhabene runde Kerne. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei gewissen Collodiumlsgg. Zur Erklärung kann vielleicht herangezogen werden, daß bei der Entw. von Dämpfen in gewissen Fällen auch oberflächlich eine solche Zellteilung beobachtet werden kann, z. B. beim Glas, dessen Struktur aus diesem Grunde vollständig verändert werden kann. Möglicherweise bedingt auch bei den Metallen das Entweichen von Dämpfen (Wasser) die Zellenstruktur. *W. H.*

G. Quincke. Über Kristalle [3]). — Vf. wendet seine an Colloiden gemachten Beobachtungen auf Kristalle an. Jedes Colloid bildet mit

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 72, 226—235. — [2]) Compt. rend. 136, 51—53. — [3]) Ber. Phys. Ges. 1903, S. 102—109.

W. eine wasserreiche Lsg. A und eine wasserarme, sehr klebrige, ölartige Lsg. B, deren Grenzflächen unter dem Einfluß der Oberflächenspannung bestimmte Gestalt und Randwinkel zeigen. Die Schaumwände können beim Eintrocknen sichtbar werden, indem durch die verschieden starke Zusammenziehung von A und B Risse und Sprünge entstehen. Diesen entsprechen bei den Kristallen die Spaltungs- und Bruchflächen. Vf. führt dies an mehreren Beispielen im einzelnen durch. Ebenso wie bei der Abscheidung aus W. können die Schaummassen u. s. w. sich auch bei der Abspaltung aus festen amorphen Substanzen, z. B. Glasflüssen (Aventuringlas von Salviati in Venedig, Goldrubingläser), bilden. Auch die weißen Adern im grauen Marmor finden so ihre Erklärung. Organisierte Zellen, Sphärokristalle und Kristalle unterscheiden sich nur graduell durch die Größe der Schaumzellen, je nachdem diese selbst sichtbar oder unsichtbar sind. *W. H.*

G. Tschermak. Eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform [1]). — Vf. sucht an einigen Beispielen die Beziehung nachzuweisen, daß die Anzahl der gleichen Richtungen im Kristall der einfachsten chemischen Formel der betreffenden Verb. entspricht. So ist beim trigonalen System die Zahl 3 charakteristisch, ebenso in den so kristallisierenden Substanzen, z. B. Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3COH$, während beim tetragonalen System der vierstrahlige Typus A_4B, beim hexagonalen das sechsstrahlige A_6B sich zeigt. *W. H.*

W. Schmidt. Kristallisation im elektrischen Felde [2]). — Vf. unterzog die Hypothese, ob vielleicht bei der Kristallisation im elektrischen Felde die Kristalle entsprechend den auftretenden Kraftlinien eine bestimmte Orientierung annehmen, der experimentellen Prüfung. Eine Lsg. von Schwefel, dessen Kristalle besonders starke Verschiedenheiten der D. C. in den verschiedenen Richtungen zeigen, in Schwefelkohlenstoff wurde in einer luftdicht verschlossenen, mit einer Saugpumpe verbundenen Kristallisierschale verdunsten gelassen, während gleichzeitig an zwei in die Lsg. tauchenden Elektroden mit Hilfe einer Influenzmaschine eine EMK von 40000 Volt erzeugt wurde. Es gelang nicht, eine bestimmte Orientierung der abgeschiedenen Kristalle zu beobachten. Jedoch waren sämtliche Kristalle nur an der Anode abgeschieden, was zu der Annahme starker Negativität des Schwefels in statu nascendi führt. *W. H.*

A. de Schulten. Über ein Kristallisationsverfahren schwer löslicher Stoffe [3]). — Das Verfahren, gute Kristalle durch langsame Diffusion der Lsgg. zu erhalten, blieb bisher auf niedrige Temperaturen beschränkt. Um in ähnlicher Weise gute Kristalle wl. Stoffe in der Hitze darzustellen, ließ Vf. zu der sd. Lsg. von z. B. Chlorbaryum in konz. Salzsäure tropfenweise konz. Schwefelsäure hinzufließen. Die Durchmischung fand durch das Sieden statt. Da die Schwefelsäure zuerst zu verdünnt war, trat Kristallabscheidung erst nach längerer Zeit ein. Vf. hat so eine größere Reihe von Mineralien künstlich dargestellt, z. B. den Baryt, dessen Kristalle gemessen wurden, und dessen Dichte zu 4,499 bei 15° sich ergab. *W. H.*

[1]) Tschermaks Mitt. 22, 393—402; Chem. Centr. 1903, II, S. 1200. — [2]) Physik. Zeitschr. 4, 480—481. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 29, 726—728.

Otto Liebknecht und Erling Nilsen. Eine neue Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes geschmolzener Elektrolyte [1]. — Die Methode beruht auf der Messung des Widerstandes der Schmelze nach Kohlrausch. Die Leitfähigkeit ändert sich im Augenblick des Erstarrens. Die Temperatur wurde pyrometrisch gemessen. Erstarrt die Schmelze nicht homogen, so können mehrere Erstarrungspunkte erhalten werden. Aus den beigegebenen Diagrammen ist die Übereinstimmung der Kurven für die reziproken Salzpaare Chlorkalium-Fluornatrium und Fluorkalium-Chlornatrium hervorzuheben. *W. H.*

Heyward Scudder. Flüssigkeitsbäder für Schmelzpunktsbestimmungen [2]. — Vf. schlägt als Fl. für Smp.-Bestimmungen ein Gemisch von 7 Gew.-Tln. Schwefelsäure und 3 Gew.-Tln. Kaliumsulfat vor. Die klare Lsg. kann bis 325° angewendet werden. Eine Mischung im Verhältnis 6 : 4 schm. zwischen 60 und 100° und ist bis 365° zu verwenden. Die Dunkelfärbung wird durch einen kleinen Kristall von Kaliumnitrat aufgehoben. Für Temperaturen von 360 bis 600° ist geschmolzenes Chlorzink (Smp. etwa 250°) besonders zu empfehlen. *W. H.*

C. Doelter. Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung der Mineralien [3]. — Die Bestimmung der Smpp. einer großen Anzahl von Mineralien im elektrischen Widerstandsofen ließ keine Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Smp. erkennen. Im allgemeinen bewirken Natrium, Lithium und Eisen eine Erniedrigung, Calcium, Magnesium und Chrom eine Erhöhung des Smps. Dimorphe Substanzen zeigen keine erheblichen Unterschiede im Smp. der verschiedenen Modifikationen. *W. H.*

Georg Jaffé. Studien an übersättigten Lösungen [4]. — Nach Ostwald sind bei übersättigten Lösungen der metastabile und labile Zustand zu unterscheiden, je nachdem sie sich unbegrenzte Zeit halten oder spontan kristallisieren. Die Grenzen für das metastabile Gebiet lassen sich nach sorgfältigen, hauptsächlich am Salpeter ausgeführten Versuchen des Vf. durch mechanische Reinigung unter allen Umständen erweitern. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß heiße Lösungen in kapillaren Glasgefäßen unter Vermeidung von „Keimen" abkühlen gelassen und im Thermostaten der freiwilligen Kristallisation überlassen wurden. Es ergab sich, daß außer Kristallpartikelchen andere nicht näher erforschte Kristallisationsursachen wirksam sein können, die auf Lsgg. verschiedener Konz. verschieden wirken, unlöslich sind und durch Filtrieren entfernt werden können, manchmal aber erst nach endlichen Zeitintervallen Kristallisation bedingen. Nach genügender Reinigung scheidet sich stets bei freiwilliger Kristallisation die instabile Form der untersuchten Verbb. zuerst aus. Zum Schluß werden einige Daten für die Löslichkeit der instabilen rhomboëdrischen Modifikation des Salpeters mitgeteilt. *W. H.*

F. W. Küster. Wesen des metastabilen Zustandes [5]. — Zur Erklärung des Wesens der Metastabilität nimmt der Vf. an, daß man zwischen den gewöhnlichen Kristallen oder Kristallteilchen eines Stoffes

---

[1]) Ber. 36, 3718—3721. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 161—163. — [3]) Tschermaks Mitt. 22, 297—321; Chem. Centr. 1903, II, S. 901—902. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 43, 565—594. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 363—368.

und den Primitivkristallen unterscheiden muß, wobei unter den letzteren so feine Teilchen verstanden werden, daß ihr Durchmesser unter 2 μ liegt. Diese sehr kleinen oder Primitivkristalle haben ihre eigene Löslichkeit. Metastabil sollen nun solche Lösungen sein, die zwar für größere Kristalle übersättigt sind, aber noch nicht gesättigt an Primitivkristallen; es bleibt daher eine Kristallisation zunächst aus. Nach molekulartheoretischer Betrachtung müssen diejenigen Stoffe am leichtesten metastabile Lösungen liefern, welche die kompliziertesten Primitivkristalle bilden. An diese Folgerung könnte eine experimentelle Prüfung dieser Anschauung anknüpfen. *Hz.*

W. Borodowsky. Über die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur bei Stoffen, die eine geringe Kristallisationsgeschwindigkeit haben [1]). — Vf. stellt die Resultate seiner in Fortsetzung der Arbeiten Tammanns [2]) unternommenen Untersuchung folgendermaßen zusammen: 1. Die Kurve der K. G. (= Kristallisationsgeschwindigkeit) in Abhängigkeit von der Temperatur hat bei Stoffen von geringerer K. G. ein Maximum: bis 15 bis 20° unter dem Smp. des Stoffes steigt sie ungefähr proportional der Unterkühlung bis zu einem Maximum und fällt bei weiterer Unterkühlung. 2. Das Maximum der K. G. liegt, wenn es in Röhren von nahezu gleichem Lumen gemessen wird, in einem recht engen Temperaturintervall zwischen 15 und 20° Unterkühlung. Als Ausnahme wäre die Modifikation 1 des Salipyrins zu nennen:

	Dem Maximum entsprech. Unterkühlung	Mittlere K. G. mm/min.
p-nitrophenylmilchsaures Keton	16,5°	1,53
Salipyrin 1	31,8	1,83
Salipyrin 2	16,3	2,97
Peucedanin	14,5	1,41
Formanilid	19,5	1,09
Orthophosphorsäure	24,6	1,09

3. Direkte Beobachtungen der Kristallisation und der Form des Meniskus weisen darauf hin, daß vor der Erreichung des Maximums der K. G. ein Teil der unterkühlten Schmelze zwischen den Kristallen als solche verbleibt. Nach Erreichung des Maximums kristallisiert die Schmelze vollständig oder fast vollständig. Der Maximalpunkt der K. G. entspricht somit dem horizontalen Teile der K. G.-Kurve bei Stoffen mit bedeutender K. G. (Tammann). 4. Beimengungen verringern die K. G. Der Einfluß von Beimengungen auf die K. G. ist in dem steigenden Ast der Kurve größer als im fallenden. 5. Wenn die Rohrweite der U-Röhre verringert wird, so wird der Einfluß der Kristallisationswärme auf die K. G. kleiner, weshalb sich das Maximum zu höheren Temperaturen verschiebt. 6. Aus diesen Tatsachen folgt: daß, wenn einer Schmelze bei ihrer Kristallisation momentan die Kristallisationswärme isotherm entzogen würde, die lineare K. G. vom Schmelzpunkte an mit abnehmender Temperatur abnehmen würde. Es

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 75—88. — [2]) JB. f. 1897, S. 112.

verhält sich also die K. G. in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur so, wie die anderen Umwandlungsgeschwindigkeiten, wenn sie von dem Einfluß der Kristallisationswärme befreit wird. *W. H.*

G. Bruni u. M. Padoa. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener kryoskopischer Lösungsmittel vgl. S. 42. *Bdl.*

R. v. Sahmen und G. Tammann. Über das Auffinden von Umwandlungspunkten mit einem selbstregistrierenden Dilatographen [1]). — Zur Erkennung polymorpher Umwandlungen bei Änderung der Temperatur empfiehlt sich die Aufnahme von Kurven für die Änderung einer größeren Anzahl von Eigenschaften mit der Temperatur oder dem Druck. Es kann z. B. die Volumänderung bei dem Übergang in eine andere Modifikation sehr groß, die Wärmeentwickelung sehr klein sein, wie beim Kaliumchromat, oder es kann das Umgekehrte stattfinden, wie beim Kupfersulfid. In solchen Fällen würde die Beobachtung der Änderung nur einer Eigenschaft, bei Änderung der Temperatur eine durch Umwandlung hervorgerufene Diskontinuität der Kurve übersehen lassen. Vff. untersuchten die lineare Wärmeausdehnung verschiedener Stoffe durch Vergleich mit der Wärmeausdehnung des Silbers. Untersucht wurden Natriumpyrophosphat, das zwei Umwandlungspunkte bei 390 und 520^0 zeigt; ferner Bergkristall, Calciumcarbonat, Natriumsulfat, Thalliumsulfat, Fluorcalcium, die sämtlich Umwandlungserscheinungen zeigen. Keine Umwandlungspunkte wurden beobachtet bei NaCl, NaBr, KCl, KBr. *Bdl.*

G. Tammann. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes beim Glaubersalz vom Druck [2]). — Vf. hat früher [3]) gezeigt, daß die Volumänderung beim Schmelzen des Glaubersalzes bei kleinen Drucken positiv ist, und daß dieselbe auf der Schmelzkurve mit steigendem Druck durch den Nullwert zu negativen Werten geht. Aus der Clapeyronschen Gleichung folgt dann, daß bei positiver Volumänderung beim Schmelzen (Δv) der Schmelzpunkt mit steigendem Druck steigt, bei negativem Δv die Temperatur des Gleichgewichtes mit steigendem Druck sinkt. Vf. stellt Versuche an, dahin gehend, daß er die beiden Lötstellen eines Thermoelementes in Glaubersalz mit überschüssigem Natriumsulfat, das sich im Zustande der Schmelzung in zwei verschiedenen Gefäßen befindet, einführt und die Intensität des Thermostromes mißt, der durch den auf eines des Gefäße ausgeübten Druck nunmehr erzeugt wird. Vf. findet die Forderung der Theorie beim Glaubersalz erfüllt, es erreichen die Schmelzkurven, wie erwartet, ein Maximum in dem Punkte, in dem auf den Schmelzkurven die Volumänderung beim Schmelzen durch den Nullwert geht. *L.*

Giuseppe Bruni. Über die Unterscheidung zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie [4]). — Anschließend an die Untersuchungen von Wegscheider [5]) über die Unterscheidung zwischen physikalischer und chemischer Isomerie kommt Vf. auf Grund phasentheoretischer Überlegungen zu folgendem Ergebnis: Von zwei polymorphen Körpern hat nur der eine einen stabilen Smp., der des anderen

---

[1]) Ann. Phys. **10**, 879—889. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 818—826. — [3]) G. Tammann, Schmelzen und Kristallisieren, Leipzig, S. 254. — [4]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 100—103. — [5]) Wien. Mon. **22**, 917.

entspricht einem metastabilen Gleichgewichtszustande. Von zwei chemisch isomeren Substanzen dagegen hat jede einen stabilen Smp. im Sinne der Phasenlehre. In letzterem Falle wird daher der Zusatz der einen Modifikation zu der anderen den Smp. in bekannter Weise beeinflussen, indem sie sich wie ein Fremdkörper verhält. Dies gilt auch für den Fall, daß die beiden Isomeren leicht ineinander überführbar sind, wie bei geometrischen Isomeren oder im Falle der Tautomerie oder Stereoisomerie. Selbst wenn die Umwandlung so schnell erfolgt, daß es nicht gelingt, die vollständigen Schmelzkurven zu erhalten, wird es doch stets möglich sein, einige Punkte zu fassen, die dann unterhalb oder zwischen den Smpp. der beiden Komponenten liegen müssen. Dagegen sind solche Punkte bzw. ein eutektisches Gemisch absolut unmöglich, wenn es sich um Polymorphismus handelt. Hier wird stets der Zusatz der geringsten Menge der stabilen Form die labile Modifikation momentan vollständig umwandeln, so daß sofort nur der Smp. der stabilen Form erhalten wird. Umgekehrt wird der Zusatz der labilen zur stabilen Modifikation überhaupt keinen Einfluß auf den Smp. der stabilen Form ausüben, wie Vf. am Beispiel des Benzophenons bestätigen konnte. *W. H.*

Fréd. Wallerant. Über den Polymorphismus der Nitrate [1]). — Das Ammoniumnitrat verändert mit der Temperatur seine Kristallform, und zwar nimmt es beim Abkühlen nacheinander die reguläre (Würfel), quadratische, orthorhombische und monokline Form an. Kühlt man diese nun noch weiter ab, etwa bis zur Temperatur fester Kohlensäure, so wandeln sie sich nochmals in einachsige homogene Kristalle um, für die Vf. die rhomboëdrische Form nachweist. Die Umwandlung ist von Kontraktion und beträchtlicher Wärmeentw. begleitet. Das Cäsiumnitrat ist dicht unter dem Smp. kubisch und wird beim Abkühlen rhomboëdrisch. Beim Abkühlen bis auf die Temperatur der flüss. Luft wird der Kristall wieder isotrop, indem die Doppelbrechung allmählich auf Null zurückgeht. Jedoch ist zwischen beiden isotropen Modifikationen ein Unterschied. Während bei hoher Temperatur eine vollständige Veränderung des Salzes eintritt, indem wirkliche Würfel entstehen, ist bei der Abkühlung die Hauptachse der einachsigen Kristalle ternär. Man hat also zwischen einachsigen Kristallen mit ternärer und quaternärer Achse zu unterscheiden. Darauf beruht vielleicht die Unfähigkeit gewisser regulärer Kristalle, mit anderen isomorphe Mischungen zu geben. *W. H.*

A. de Schulten. Über eine Eigentümlichkeit gewisser Hydrate [2]). — Die Regel, daß wasserreichere Hydrate ihr W. leichter unter Übergang in das niedrigere Hydrat abgeben als niedrigere, gilt nicht immer. Während der Gaylussit, ein Pentahydrat des Natrium-Calcium-Doppelcarbonates, bei 100° alles W. verliert, bleibt der Pirssonit, das entsprechende Dihydrat bei dieser Temperatur, ungeändert. Beide Salze wurden in großer Reinheit künstlich dargestellt. Analog verhalten sich die tertiären Magnesiumphosphate und -arseniate mit 22 und 8 Moll. W. Während die wasserreichen Verbb. bei 100° momentan 17 bis 18 Moll. verlieren, bleiben die Octohydrate unverändert. *W. H.*

[1]) Compt. rend. **137**, 805—807. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 724—726.

Eutektische Mischungen. Feste Lösungen.

Otto Ruff und Wilhelm Plato. Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der niedrigst schmelzenden Mischungen anorganischer Salzpaare[1]). — Vff. haben die Erstarrungspunkte anorganischer Salzpaare in der Weise bestimmt, daß zunächst die reinen Salze in Platintiegeln geschmolzen und die Smpp. pyrometrisch (Fehler + 5°) gemessen wurden, sodann von dem zweiten Salze eine bestimmte Gewichtsmenge hinzugefügt und die Beobachtung wiederholt wurde u. s. f. Aus den so erhaltenen Kurven, die von etwa 35 binären und ternären Salzpaaren mitgeteilt werden, wurden die niedrigst schm. Gemische interpoliert. Die Methode ist nicht fehlerfrei, da z. B. auf Bildung von Mischkristallen, auf pseudoeutektische Punkte u. a. keine Rücksicht genommen ist, gestattet jedoch einen Vergleich der in derselben Weise untersuchten Salze. Die niedrigst schm. Mischungen werden in sechs Tabellen (1. Baryum-, 2. Calcium-, 3. Cadmium-, 4. Kalium-, 5. Natriumsalze, 6. gemischte Salze) zusammengestellt, so daß stets die niedriger schm. Komponenten zuerst aufgeführt werden. Folgende Regelmäßigkeiten ergeben sich: 1. Innerhalb der ersten fünf Gruppen ist die Menge desselben Anions in der zweiten Komponente umgekehrt proportional dem Atomgewicht des Halogens der entsprechenden ersten Komponente. Seien die Mengen Anion p und p_1, die Atomgewichte der betreffenden Halogene H und H_1, so ist $p.H = p_1.H_1 = k$. 2. Die so für die Fluoride erhaltenen Fluorkonstanten der verschiedenen Metalle sind unter sich den Atomgewichten dieser Metalle umgekehrt proportional: $k_{Ba}.Ba = k_{Ca}.Ca = K$. Nur die Konstante für Natrium ist halb so groß, es muß daher der doppelte Wert eingesetzt werden. Dann gilt in den fünf ersten Gruppen für die Fluoride die Beziehung $p = K_F/M.H$, welche die Menge Fluor für *einen* Teil Halogensalz in jeder der fünf Gruppen bestimmt. 3. Für die übrigen Anionen ließen sich Gesetzmäßigkeiten wie bei dem Fluor nicht in gleichem Maße nachweisen, schon aus dem Grunde, weil die Anzahl anderer unzersetzt schmelzbarer Salze an sich gering ist, andererseits die Schmelzpunktserniedrigungen klein sind. 4. Noch weniger läßt sich über gemischte Salzpaare mit verschiedenem Kation und Anion aussagen, trotzdem auch hier einzelne Regelmäßigkeiten aufgefunden werden konnten. Baryumchlorid bildet mit Chlorkalium und Chlornatrium Doppelsalze. Es werden folgende Smpp. angegeben:

$BaFl_2$	1280°	$CaFl_2$	1330°	$CdFl_2$	über 1000°	KFl	885°	NaFl	980°
$BaCl_2$	960°	$CaCl_2$	780°	$CdCl_2$	590°	KCl	790°	NaCl	820°
$BaBr_2$	880°	$CaBr_2$	760°	CdJ_2	350°	KBr	750°	NaBr	765°
BaJ_2	740°	CaJ_2	740°	$CdSO_4$	1000°	KJ	705°	NaJ	650°
						K_2SO_4	1050°	Na_2SO_4	880°

Die Fluoride besitzen meist den höchsten Smp. Die beobachteten Regelmäßigkeiten scheinen um so deutlicher sich zu zeigen, je weiter die Smpp. der beiden Komponenten auseinander liegen. *W. H.*

[1]) Ber. 36, 2357—2368.

M. Sack. Bibliographie der Metallegierungen [1]). — Vf. gibt eine alphabetische Übersicht über sämtliche Literaturangaben über Legierungen nach Autoren und Metallen geordnet. *W. H.*

H. Nissenson und Ph. Siedler. Über die Erscheinungen beim Erstarren von Antimonbleilegierungen und die dadurch verursachten Schwierigkeiten bei der Probenahme [2]). — Hartbleiblöcke erstarren nicht homogen, sondern es scheiden sich zunächst an der Oberfläche Kristalle von reinem Antimon ab, während der bleireiche Rest als Legierung erstarrt. Um nicht durch die verschiedenartigen Schichten fehlerhafte Analysen zu machen, schlagen Vff. vor, den Metallblock quer zu durchschneiden und nach feiner Zerpulverung den grobkörnigen, bleireichen und den feinen, antimonreichen Tl. je für sich zu analysieren. *W. H.*

W. Carrick Anderson und George Lean. Eigenschaften der Aluminium-Zinn-Legierungen [3]). — Aluminium und Zinn mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen. Da Silikate von den Legierungen momentan zu Silicium reduziert werden, das die Schmelze verunreinigt, müssen Tongefäße vermieden werden und die Metalle auf Kohle zusammengeschmolzen werden. Die Erstarrungskurve weist zwei Knickpunkte auf: bei 0,5 Proz. Aluminium und 228 bis 228,5° den eutektischen Punkt, bei 561° und einem Gehalt von 17,43 Proz. Aluminium die Verb. AlSn. Eine Eigentümlichkeit der Legierungen besteht darin, in allen Fällen mit W. Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, stärker in der Wärme zu entwickeln. Darauf beruht auch die Korrosion oder gar vollständiger Zerfall von polierten Platten in einer mit W.-Dampf gesättigten Atmosphäre. Die Fähigkeit der Wasserstoffentw. nimmt nach vorherigem Erhitzen der Legierung ab. Die mikroskopische Untersuchung der Struktur ergab, wie an einer Reihe Photographien gezeigt wird, das Vorhandensein der eutektischen Mischung neben aluminiumreichen Mischkristallen. Bei 400° enthält die gesättigte Lsg. des Aluminiums in Zinn 3,59 Proz. Al, was etwa der Lsg. von 1 Tl. AlSn in 5 Tln. der eutektischen Mischung entspricht. *W. H.*

H. W. Bakhuis Roozeboom u. van Heteren. Zinnamalgam [4]). — Die aus flüssigen Zinnamalgamen abgeschiedene feste Phase besteht entweder aus reinem Zinn oder aus Mischkristallen von Quecksilber und Zinn. Die Zus. wurde durch Messung der EMK zwischen den Amalgamen mit 0,001 bis 100 Atom-Proz. Zinn und einem Amalgam von 16 Proz. Zinn bei 25° ermittelt. Die Kurve besitzt Knickpunkte bei 1,2 Proz. und 99 Proz. Zinn, zwischen diesen beiden Werten ist das Potential konstant, d. h. es koëxistieren in dem ganzen Intervall eine flüssige Phase von 1,2 und eine feste von 99 Proz. Zinn. Die Amalgamationswärme berechnet sich zu 300 cal. für 1 g-Atom Zinn bei der Umwandlung in ein flüssiges Amalgam von 0,01 bis 1 Atom-Proz. Zinn. Aus der Erstarrungskurve folgt die Nichtexistenz eines eutektischen Punktes, indem in der Nähe des Erstarrungspunktes des Quecksilbers die Löslichkeit des Zinns = 0 ist. Beim Abkühlen von Amalgamen mit 0,3 bis 85 Proz. Zinn unter — 34,5° zeigt sich eine Umwandlung, indem das

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 249—328. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **62**, 421—424; Chem. Centr. 1903, II, S. 868. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 277—284. — [4]) Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **8**, 260—263; Chem. Centr. 1903, II, S. 866—867.

Zinn in die allotrope Modifikation übergeht. Die Umwandlung wird noch eingehender diskutiert. *W. H.*

J. J. van Laar. Verlauf der Schmelzkurven fester Legierungen und Amalgame [1]). — An die im vorstehenden Referate beschriebene Erstarrungskurve der Zinnamalgame knüpft Vf. ausführliche mathematische und theoretische Betrachtungen, die zu der Hypothese einer Mehratomigkeit des Quecksilbers und Zinns führen. *W. H.*

C. T. Heycock und F. H. Neville. Über die Konstitution der Kupfer-Zinnlegierungen [2]). — Einen Einblick in das Wesen der Legierungen gestatten einerseits die Smp.-Kurven, andererseits die mikroskopische Untersuchung der erstarrten Schmelze. Da die Temperaturdifferenz bei beiden Methoden zu groß ist (500 bis 1000°), versuchten Vff. durch Abschrecken der bei bestimmten Temperaturen genommenen Proben von Kupfer-Zinnlegierungen die diesen Temperaturen entsprechenden Zusammensetzungen der Legierungen durch mikroskopische Beobachtungen zu ermitteln. Wenn die geschmolzenen Legierungen langsam bis zu einer bestimmten Temperatur abgekühlt und dann durch Eintauchen in kaltes W. plötzlich abgeschreckt wurden, ließen sich die zuerst entstandenen Kristalle von den im Augenblick des Abschreckens noch flüssigen Teilen leicht unterscheiden. Diese Versuche lassen sich bis zu der Temperatur fortsetzen, bei welcher die Probe vollständig erstarrt. Auf diese Weise wurde die Kurve der vollständigen Erstarrung für die Kupfer-Zinnlegierungen festgelegt. Die einzelnen schrägen, horizontalen und vertikalen Tle. der Kurve entsprechen der Kristallisation je einer bestimmten Mischung bzw. Verbindung. Die erhaltenen Resultate stehen mit den pyrometrischen Messungen von Roberts-Austen und Stansfield im Einklang. Diese hatten beim Abkühlen bei bestimmten Punkten Wärmeentwickelung beobachtet. Diese Punkte werden von den Vff. als bestimmte Umwandlungspunkte gedeutet. Ein solcher Umwandlungspunkt ist z. B. dadurch charakterisiert, daß eine feste Lsg. in ein Gemisch der Verb. Cu_3Sn und Flüssigkeit zerfällt, d. h. es tritt beim Abkühlen eines festen Körpers teilweises Schmelzen ein. Gewisse Beobachtungen deuten ferner auf die Existenz einer Verb. Cu_4Sn sowie auf einen eutektischen Punkt der Mischungen hin. *W. H.*

W. C. Roberts-Austen und T. Kirke Rose. Über gewisse Eigenschaften der Legierungen der Gold-Silberreihe [3]). — Vf. haben früher [4]) gezeigt, daß goldreiche Kupfer-Goldlegierungen nicht homogen erstarren. Da Legierungen von 11 Gew.-Tln. Gold und 1 Tl. Kupfer als Vergleichsmaterial in der Münze verwendet werden, erscheint ihre weitere Anwendung unstatthaft. Dagegen bildet Gold mit Silber in allen Verhältnissen isomorphe Mischungen. Die Smpp. dieser Legierungen fallen mit zunehmendem Gehalt an Silber, aber so langsam, daß z. B. eine Mischung mit einem Gehalt von etwa 50 Atom-Prozz. Gold (= 64,6 Gew.-Proz.) bei 1061° schm., während der Smp. des reinen Goldes bei 1064° liegt. Eine eutektische Mischung wurde nicht beobachtet. Die Legierungen bestanden aus sehr kleinen Körnchen, die bei

[1]) Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 8, 264—284; Chem. Centr. 74, II, S. 867. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 71, 409—412. — [3]) Daselbst, S. 161—164. — [4]) Daselbst 67, 105.

starker Vergrößerung würfelartige Kristalle zeigten. Die Masse war auch nach zweimonatlichem Erhitzen noch vollständig homogen. *W. H.*

Ernest A. Lewis. Anlassen von Münzmetall[1]). — Vf. hat Proben einer Kupfer-Zinklegierung, die noch etwas Blei und Eisen enthielt, verschieden lange Zeiten auf verschiedene Temperaturen erhitzt und abgeschreckt. Das Münzmetall besteht hauptsächlich aus einer festen Lsg. der Verb. CuZn in Kupfer, daneben aus einer zuletzt erstarrenden zinkreicheren festen Lsg. Die einzelnen Versuche werden an der Hand einer Reihe von Mikrophotographien erläutert. *W. H.*

C. A. Lobry de Bruyn und C. L. Jungius. Kristallisation und Dissoziation in fester Lösung[2]). — Die von Ciamician und Silber[3]) beobachtete Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrosobenzoësäure unter dem Einfluß der blauen Strahlen des Spektrums vollzieht sich auch im festen Zustande. Sie ist zu vergleichen der Spaltung der in festem Zustande farblosen bimolekularen, in Lsg. gefärbten monomolekularen Nitrosoverbb., sowie der Dissoziation von Stickstofftetroxyd in Dioxyd. Die aus dem Aldehyd gebildete Säure bleibt zunächst in dem als Lösungsmittel und Muttersubstanz dienenden Aldehyd gelöst. Die Färbung geht von gelblich in grün und endlich in weiß über. Letztere Farbe entspricht der monomolekularen, die grüne der bimolekularen Nitrososäure. Die gesättigte feste Lsg. der Säure in dem Aldehyd enthält 2,6 Mol.-Proz. von ersterer. Bis zu diesem Gehalte sind Mischkristalle möglich. *W. H.*

R. Hollmann. Über die Maxima und Minima der Spaltungskurven wasserhaltiger Mischkristalle. Zur Abhandlung: Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle[4]). — Vf. hat früher[5]) für das Maximum bzw. Minimum der Spaltungskurve die Regel aufgestellt, daß das Mischungsverhätnis in beiden koëxistenten festen Phasen das gleiche, in der Lösung dagegen verschieden sei. In der vorliegenden Abhandlung wird abgeleitet, daß diese Regel nicht gilt, vielmehr auch in der gemeinsamen Lsg. das gleiche Konz.-Verhältnis wie in den Mischkristallen herrschen müsse. Die Regel für die gegenseitige Lage der Kurven muß dann folgendermaßen lauten: „Die Mischkristalle des höheren Hydrates sind im Vergleich mit den Spaltungsprodukten — wasserärmerem Hydrat und Lsg. — stets reicher an der Komponente, durch deren Zusatz die Spaltungstemperatur erhöht wird.“ *W. H.*

W. Stortenbeker. Über Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen[6]). — Eine Durchsicht der Literatur und eine experimentelle Prüfung einzelner Fälle ergab, daß begrenzte Mischbarkeit wahrscheinlich weder bei isomorphen, noch bei isodimorphen Stoffen auftritt. Wo begrenzte Mischbarkeit bei scheinbar isomorphen Stoffen vorliegt, wie bei KNO_3 und $TlNO_3$, da haben wir es wahrscheinlich nicht mit eigentlicher Isomorphie zu tun. Die Winkel der reinen Stoffe sind ziemlich erheblich verschieden und ein Kristall von Thalliumnitrat hebt die Übersättigung einer Lsg. von Kaliumnitrat nicht auf. Bei den isodimorphen Mischungen besteht die scheinbare Lücke in der Mischungs-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 12—15. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 298—300. — [3]) Ber. **34**, 2040. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 597—600. — [5]) Daselbst **40**, 5. — [6]) Daselbst **43**, 629—638.

reihe nur für die *stabilen* Mischungen; in den labilen läßt sich zuweilen die Mischbarkeit jenseits der Mischungsgrenzen verfolgen. Einfachste Bedingung für die Annahme der Isomorphie zweier Stoffe ist die Bildung einer nicht unterbrochenen Mischungsreihe. *Bdl.*

A. Thiel. Die Löslichkeit homogener Mischungen und die gemischten Depolarisatoren[1]). — Unter der Voraussetzung, daß die gelösten Stoffe, abgesehen von der elektrolytischen Dissoziation, im festen und gelösten Zustande die gleiche Molekulargröße besitzen, daß das Lösungsmittel keine Verbindung mit den gelösten Stoffen eingeht und daß auch diese selbst miteinander keine Verbindungen bilden, entwickelt Vf. für eine konstante Temperatur die Gestalt der Löslichkeitskurven von homogenen festen Mischungen in W. für die Fälle der Isomorphie, der Isodimorphie, der festen Lsg., der begrenzten und der unbegrenzten Mischbarkeit. Es werden die eigenen und die der Literatur entnommenen Beobachtungen über die Löslichkeiten homogener Mischungen in ihrer Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis in der festen Phase dazu benützt, um unter den oben skizzierten Annahmen über die Zugehörigkeit der einzelnen Fälle zu einer der vom Vf. aufgestellten 14 Kategorien ein Urteil zu gewinnen. *Bdl.*

G. Bruni und M. Padoa. Untersuchungen über feste Lösungen und Isomorphismus. XV. Mitteilung[2]). — Vf. setzen ihre Untersuchungen über den Einfluß der Substitution auf die Fähigkeit, feste Lsgg. zu bilden, fort. 2. Reihe. Ersatz von H durch OH. Der Äpfelsäure-, Weinsäure- und Traubensäuredimethylester geben in dem entsprechenden Bernsteinsäureester normale Werte. Ebenso verhielt sich Mandelsäure in Phenylessigsäure. Der Ersatz eines an offener Kette befindlichen H-Atoms durch die Hydroxylgruppe bedingt also nicht Isomorphismus. Nur bei hohen Mol.Gew. kann dies der Fall sein, so bei dem System Triphenylmethan-Triphenylcarbinol und den beiden stereomeren Hydrobenzoinen in Dibenzyl. Der Eintritt von OH in das Mol. NH_3 bewirkt bei anorganischen und organischen Derivaten Isomorphismus. So bilden z. B. p-Tolyl- und α-Naphtylhydroxylamin mit den entsprechenden Aminen Mischkristalle, zeigen also kryoskopische Anomalie. Reihe 2a und 3a: H, OH, NH_2. p-Kresol gibt in p-Toluidin nicht sehr beträchtliche Abweichung. Bedeutend größer ist sie bei α-Naphtol in α-Naphtylamin und s-Tribromanilin in s-Tribromphenol. Die mol. Erniedrigung des Smp. wurde für letzteres mit Diphenyl und Naphtalin zu 204 bestimmt. Hydroxyl- und Amidoverbb. bilden also Mischkristalle. Reihe 3a: $CH\equiv$, $N\equiv$. Da in ringförmigen Körpern der Ersatz eines dreiwertigen CH-Radikals durch ein dreiwertiges Stickstoffatom stets zu anomalen Mol.Geww. führten, suchten Vff. die Konstitution des Cyanürchlorids $(CN)_3Cl_3$ als ringförmige Verb. durch Mischen mit s-Trichlorbenzol zu erweisen. Die Konstante für letzteres wurde durch Lösen von Diphenyl und Hydrochinondimethyläther zu 87 gefunden. Es ergaben sich aber für Cyanürchlorid durchaus normale Werte. *W. H.*

G. Bruni und L. Mascarelli. Untersuchungen über feste Lösungen und Isomorphismus. XVI. Mitteilung[3]). — Reihe 5a: $CH\equiv$,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 641—670. — [2]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 78—88; vgl. auch diesen JB., S. 42. — [3]) Daselbst, S. 89—96.

N≡. Der n-Phenyläther des Benzaldoxims, $C_6H_5-\underset{\diagdown O \diagup}{N-CH}-C_6H_5$, gab in Azoxybenzol, $C_6H_5\underset{\diagdown O \diagup}{N-N}C_6H_5$, dessen mol. Depression mit Diphenyl, Dibenzyl und Naphtalin zu 85 bestimmt wurde, sehr starke Abweichung. Ein analoges Verhalten ist für Benzaldehyd und Nitrosobenzol, C_6H_5 CHO und C_6H_5NO zu erwarten, zumal diese Verbb. in einigen Reaktionen, z. B. Kondensation mit Anilin oder Phenylhydroxylamin, sich durchaus ähnlich verhalten. In der Tat ergab der Nitrosobenzoësäureäthylester, $C_6H_4(NO)COOC_2H_5$, in Phtalaldehydsäureäthylester, $C_6H_4(CHO)COOC_2H_5$, dessen Konstante mit Diphenyl, Naphtalin und Dibenzyl zu 60,5 gefunden wurde, anormale Werte. Die Bestimmung des Mol. Gew. der Nitrosoverb. führte zu einfacher Mol.-Größe. Serie 7a: $-CH_2-CH_2-$, $-CH{=}CH-$, $-C{\equiv}C-$. Acetylenderivate bilden feste Lsgg. mit den entsprechenden Äthan- und Äthylenkörpern, so Acetylendicarbonsäuredimethylester mit Bernsteinsäuredimethylester, Phenylpropiolsäure mit Phenylpropionsäure und Zimtsäuremethylester mit Phenylpropiolsäuremethylester. *W. H.*

G. Bruni und L. Mascarelli. Untersuchungen über feste Lösungen und Isomorphismus. XVII. Mitteilung [1]). — Ähnlich wie bei anorganischen Mineralien Isomorphismus auftritt, wenn OH oder O durch ein bzw. zwei Halogenatome substituiert werden, ist dies auch bei organischen Substanzen der Fall. So ergab Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4<{CO \atop CO}>O$, in Phtalylchlorid, $C_6H_4<{CCl_2 \atop CO}>O$ ($K = 98{,}5$), große Abweichung. Während p-Dihalogenbenzole mit Hydrochinon keinen Isomorphismus erkennen lassen, bildet β-Naphtol mit β-Chlornaphtalin Mischkristalle. Dagegen führten Versuche, Isomorphismus zwischen organischen Nitro- und Jodoverbb. aufzufinden, wie er zwischen anorganischen Nitraten und Jodaten, bzw. Chloraten und Bromaten besteht, nur zu negativen Resultaten. *W. H.*

G. Bruni und G. Padoa. Neue Untersuchungen über feste Lösungen und Isomorphismus [2]). — Vff. untersuchten das kryoskopische Verhalten organischer Halogenderivate gegen die entsprechenden Nitroverbb. Hierbei zeigte sich, daß die Lsg. der Nitrokörper in den entsprechenden Halogeniden deutliche Anomalie, also feste Lsg. ergab. Dagegen gaben umgekehrt Halogenide in Nitroverbb. nur sehr geringe oder gar keine Abweichung von dem theoretischen Werte. Jedoch ist zu bemerken, daß die Nitroderivate stets sehr viel höheren Smp. besitzen als die Halogenverbb., so daß die kryosk. Anomalie viel schwerer zu beobachten ist. Es wurden untersucht: Chlor-, Brom- und Jodbzl. in Nitrobzl., p-Chlornitro- in p-Dichlorbzl, p-Bromnitro- in p-Dibrombzl. Von diesen Verbb. wurden auch die Kristallformen bestimmt. Es gelangten ferner zur Prüfung: p-Nitrotoluol in p-Brom- und Jodtoluol, p-Nitrobenzoësäuremethylester in dem entsprechenden Bromid, α-Brom- in α-Nitronaphtalin, β-Nitronaphtalin in β-Chlor-, -Brom- und -Jodnaphtalin. Die einzige Ausnahme der Regel bildet die letzte Verb.

[1]) Gazz. chim. ital. 33, I, 96—99. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [12] 1, 348—355.

Man hat demnach als isomorphogen bzw. isodimorphogen das Nitroradikal mit den Halogenen und Cyan zusammenzustellen. *W. H.*

M. Padoa. Neue Untersuchungen über feste Lösungen und Isomorphismus [1]). — Nach Bruni und Garelli sind der dreiwertige Stickstoff und die dreiwertige CH-Gruppe in Verbb. mit offener Kette und Ringkörpern isomorphogen. Vf. studiert heterocyklische Verbb. mit mehreren N-Atomen auf ihre Fähigkeit, mit den entsprechenden homocyklischen Substanzen feste Lsgg. zu bilden. Es gelangten zur Untersuchung Dimethylpyrazin (erhalten durch Dest. eines Gemisches von Glycerin und Ammoniumchlorid und -phosphat, Sdp. 155°, Smp. 15°) in Xylol. Es zeigte sich merkliche Anomalie, die in Bzl. nicht beobachtet wurde. Chinazolin, Phtalazin und Chinoxalin (dargestellt aus o-Phenylendiamin und Glyoxal, Smp. 27°, Sdp. 225 bis 226°) zeigten in Naphtalin geringe Anomalie, in Diphenyl durchaus normale Werte. Da das Chinoxalin wegen seiner physikalischen Eigenschaften zu kryosk. Bestimmungen sehr geeignet erscheint, wurde mit Hilfe von p-Nitrotoluol und Diphenyl die mol. Smp.-Erniedrigung zu 89 bestimmt. Naphtalin gibt in Chinoxalin normale Werte. Ebenso verhielten sich Phenazon und Naphtochinoxalin in Phenanthren, sowie Phenylpyrazol in Diphenyl und Naphtalin annähernd normal. Immerhin lassen die geringen Abweichungen auf die Tendenz auch der Verbb. mit mehreren Stickstoffatomen schließen, mit den entsprechenden homocyklischen Körpern feste Lsgg. zu bilden. *W. H.*

J. H. van 't Hoff u. H. Barschall. Die isomorphen Mischungen: Glaserit, Arkanit, Aphtalose und Natronkalisimonyit [2]). — Im Anschluß an die früher [3]) bei 25° angestellten Versuche werden die vereinzelten Vorkommnisse isomorpher Mischungen eingehender verfolgt, sowie der Einfluß behandelt, den dieselben auf die frühere Hauptuntersuchung haben. So wurde festgestellt, daß, während Kaliumsulfat und Natriumsulfat in der rhombischen Kristallform keine wesentliche Menge der anderen Sulfate isomorph aufnehmen können, zwischen beiden eine andere (hexagonale) Form besteht, welche Natrium- und Kaliumsulfat in stark wechselndem Verhältnis enthält, innerhalb deren Grenzen auch die Naturvorkommnisse Aphtalit und Arkanit liegen. Ferner wurden Kristallisationsversuche angestellt mit Lsgg., welche Magnesiumsulfat und eine entsprechende Menge von Natrium- und Kaliumsulfat enthielten. Es zeigte sich, daß die Isomorphie nicht so weit geht, daß eine kontinuierliche Reihe von Mischungen Astrakanit, $(SO_4)_2MgNa_2 . 4\,H_2O$ und Leonit, $(SO_4)_2MgK_2 . 4\,H_2O$, verbindet, sondern daß nebeneinander schließlich wohlcharakterisierte Kristallgruppen der letzteren auftreten, während Astrakanit den Boden der Schale bedeckt. Das Gesamtbild der Sättigungs- und Kristallisationsverhältnisse wird graphisch dargestellt. *L.*

A. Speranski. Über den Dampfdruck der festen Lösungen [4]). — Van 't Hoff hat gezeigt, daß unter der Voraussetzung, daß in einer isomorphen Mischung der Dampfdruck kleiner, als der der Komponenten

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 12, 1, 391—397. — [2]) Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1903, S. 359—371. — [3]) Daselbst 1901, S. 1034. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 70—78.

ist, sich die Mol. Gew. fester Körper bestimmen lassen. Vf. untersucht den Fall, bei dem nur einer der Bestandteile, der in die feste Lsg. eintritt, einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt und benutzt bei seinen Versuchen das Bremer-Froweinsche Tensimeter, bei dem in geeigneter Weise vermieden wurde, daß die Dämpfe des untersuchten Naphtalins mit dem Paraffinöl in Berührung kamen. Es ergibt sich, daß die Bertrandsche Formel $P = G[(T^0 - \lambda)/T^0]^{50}$ die Veränderung des Dampfdruckes von Naphtalin mit der Temperatur sehr gut zum Ausdruck bringt. Der Dampfdruck des zweiten Bestandteiles β-Naphtol ist so gering, daß er außer acht gelassen werden kann. Aus den erhaltenen Werten berechnet Vf. das Mol. Gew. des festen β-Naphtols, das danach zwischen dem einfachen und doppelten — näher dem letzteren — liegt. — Vf. hat versucht, auch das Mol. Gew. des β-Naphtylamins festzustellen, indem er die Dampfdruckerniedrigung bestimmte, jedoch mit negativem Erfolg, da das Naphtylamin den Smp. des Naphtalins erniedrigt und weil ohne Kenntnis der Schmelzkurve der Mischung von Naphtalin und β-Naphtylamin nicht festzustellen war, bei welcher Temperatur nur feste Körper und bei welcher eine Mischung von festem und flüssigem Körper vorhanden ist. *Op.*

Adsorptionserscheinungen. Colloidale Lösungen. Suspensionen.

Harrison Eastman Patten. Eine Untersuchung über Magnesium- und Manganhydroxyd und Baryumsulfat mit Rücksicht auf die Erscheinungen der Adhäsion und Lösung [1]. — Wie Vf. [2] früher gezeigt hat, können die Hydroxyde des Aluminiums, Eisens, Zinks und Chroms bei der Fällung andere Stoffe mitreißen. Diese Fällung ist chemischer Natur und unter bestimmten Umständen nicht der Menge des Niederschlages proportional. In der vorliegenden Abhandlung studiert Vf. die durch die Gleichungen: $MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2 + 2KCl$ sowie $MgCl_2 + 2KOH + K_2SO_4 = Mg(OH)_2 + 2KCl + K_2SO_4$ ausgedrückten Rkk., um zu prüfen, ob das Magnesiumhydroxyd sich analog verhält. Hierbei ergab sich: 1. daß Magnesiumhydroxyd weder Chlor noch Schwefeltrioxyd mitreißt; 2. daß Baryumsulfat weder Magnesiumoxyd noch -chlorid mitfällt; 3. daß zur Fällung von Magnesiumhydroxyd aus der wäss. Lsg. des Chlorids mehr als die theoretische Menge Kalilauge erforderlich ist. Bei dem Manganhydroxyd zeigte sich, daß die Adhäsion ähnlich wie beim Eisen selektiv erscheint. Schwefeltrioxyd wird mitgerissen, Chlor nicht. Nur bei vollständigem Fehlen von Schwefeltrioxyd würde auch Chlor mit in den Niederschlag übergehen. Darüber und über Mitreißen von Kali soll später berichtet werden. Die gewöhnlichen Gleichungen für die untersuchten Rkk. geben nicht den wahren Rk.-Verlauf wieder. Vielmehr hängt die Verteilung der Komponenten von Temperatur, Konz. und den Mengenverhältnissen ab. Die Beobachtungen können für die colloidalen Lsgg. von Wert sein, da sich z. B. bei gewissen colloidalen Chromhydroxyd-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 186—198. — [2]) Daselbst **18**, 608; **19**, 512.

lsgg. Fällbarkeit nur durch Sulfate, nicht aber durch Chloride und Nitrate gezeigt hat, während im allgemeinen Fällbarkeit durch jeden beliebigen Elektrolyten angenommen wird. Das Studium des Baryumsulfats endlich ergab, daß gefälltes Baryumsalz mit Verbb. des Nickels, Kobalts, Chroms, Mangans, Eisens und Kupfers gekocht die gleiche Färbung ergibt, wie wenn die Fällung direkt in Ggw. des betreffenden Salzes vorgenommen wird. Die Metalle können also die Kristalle durchdringen und zwar ist das Lösungsvermögen wechselseitig. Es stellt sich demnach ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Lsg. ein. Daß sich ein solches Baryumsulfat schwer auswaschen läßt, kann man auf die Bildung chemischer Verbb. zurückführen. *W. H.*

Felix Kaufler. Über die Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte[1]). — Die verschiedenen Versuche, die osmotischen Gesetze auf solche Fälle auszudehnen, wo Körper mit Zellstruktur in Betracht kommen, haben den Vf. veranlaßt, theoretisch den Einfluß der Oberflächenkräfte auf das osmotische Gleichgewicht zu untersuchen. — Denkt man sich in die Fl. in einem geschlossenen Gefäß eine benetzbare und eine nicht benetzbare Kapillare tauchend, so wird Gleichgewicht herrschen, wenn die Dampftension in der letzteren Kapillare um die der Niveaudifferenz der beiden Kapillaren entsprechende Dampfsäule geringer ist als die Tension in der ersteren. Hieraus läßt sich die Konz.-Änderung berechnen, die an den gekrümmten Flächen (in den Kapillaren) eintreten muß, damit der Dampfdruck die der angegebenen Bedingung entsprechende Änderung erfährt. — In ähnlicher Weise kann auch die Form des Verteilungssatzes berechnet werden für den Fall, daß die Medien durch gekrümmte Flächen getrennt sind. Allgemein gilt, daß an den konvexen Flächen die Konz. zunimmt. — Mit Hilfe der abgeleiteten Formel läßt sich angenähert die Überkonzentration berechnen, die in einer Cellulosezelle (Baumwolle) auftritt, die in die Lsg. eines Farbstoffes (vom Mol. Gew. 600) getaucht wird. Bei den angenommenen Dimensionen der Zelle würde die innere Fl. 12 g Farbstoff pro 1 mehr enthalten als die äußere; es handelt sich also um beträchtliche Unterschiede. — Eine weitere Konsequenz wäre, daß im Inneren einer organischen Zelle eine höhere Konz. herrscht als in der Umgebung. — Vielleicht ist die Betrachtung auch zur Erklärung der Adsorption heranzuziehen. *Kpl.*

E. Kohler. Adsorptionsprozesse als Faktoren der Lagerstättenbildung und Lithogenesis[2]). — In vielen Fällen ist die Lagerstättenbildung durch Adsorptionsvorgänge erklärbar, z. B. sind die Bleierze bei Freihungen und die Kupfer-, Silber- und Quecksilbersandsteine um so metallreicher, je höher der Tongehalt ist; man kann annehmen, daß der Ton auf dem Wege der Adsorption den Lösungen ihren Metallgehalt entzogen hat. Bezüglich des Kupferschiefers ist eine Theorie am plausibelsten, welche die gleichzeitige Bildung von Erz und Schiefer annimmt, wobei daran zu denken ist, daß Suspensionen leicht aus verdünnten Lösungen Metall absorbieren. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 43, 686—694. — [2]) Zeitschr. prakt. Geol. 1903, S. 49—59; Ref. Chem. Centr. 74, I, 664.

J. M. van Bemmelen. Die Absorption. 8. Abhandlung. Absorptionsverbindungen von Hydrogels falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können[1]. — Als Kriterien einer Absorptionsverbindung kommen in Betracht: 1. Die absorbierten Mengen stehen in keinem Äquivalentverhältnis zu den absorbierenden Mengen. 2. Die Zus. variiert mit der Struktur der absorbierenden Substanz und mit allen ihren Veränderungen durch die Herstellungsart, Alter, Erhitzung u. s. w. 3. Die Zus. variiert mit der Temperatur und 4. ebenso mit der Konz. der umgebenden Dampfphase oder der Lsg., im Falle Stoffe aus einer Lsg. absorbiert werden. 5. Die Geschwindigkeit, womit die Bildung einer Absorptionsverbindung stattfindet, nimmt kontinuierlich ab, je mehr absorbiert ist. Im Anschluß an frühere Untersuchungen sollte jetzt ein Fall untersucht werden, wo das Hydrosol durch die zu absorbierende Substanz selbst koaguliert und also zum Gel wird, und wo die gebildete Absorptionsverbindung nachher in eine Lsg. oder in eine wahre chemische Verbindung übergehen kann. Zu diesen Versuchen wurden gewählt das Hydrosol von Fe_2O_3 und Barytlösung, dasselbe Hydrosol mit einer Säure und das Hydrosol von SiO_2 mit Barytlösung. Das Hydrosol Fe_2O_3 wurde durch Dialyse von Eisenchlorid, das SiO_2 durch Dialyse von Natronwasserglas gewonnen. Die den Solen anhaftenden Verunreinigungen von Säuren, Basen oder Salzen aus den Lsgg., aus denen sie hergestellt wurden, sind nicht chemisch, sondern absorptiv gebunden. Aus den Versuchen über das Fe_2O_3-Hydrosol und Barytlauge geht hervor, daß das gebildete Hydrogel langsam Baryt absorbiert; die absorbierten Mengen sind nach dem Zustande der Solteilchen etwas verschieden. Die anfangs erwähnten Absorptionsgesetze finden also volle Bestätigung. Bringt man das Hydrosol von Fe_2O_3 mit starken Säuren zusammen, so scheidet sich sofort das Hydrogel ab, das sich allmählich wieder auflöst und zwar um so schneller, je größer die Endstärke der Säure ist. Bringt man das Hydrosol von SiO_2 mit Barytlauge zusammen, so beginnt die Gelbildung, wobei sonst Baryt eingeschlossen wird. Im Gel ist keine kristallinische Bildung zu beobachten, solange die absorbierte Barytmenge unter 0,5 Mol. auf 1 Mol. SiO_2 bleibt. Bei höherem Barytgehalt beginnt die Bildung von $BaSiO_3 + 6H_2O$, über dessen Kristallform F. M. Jaeger im Anhang berichtet. *Hz.*

Arthur Müller. Die Theorie der Colloide, Übersicht über die Forschungen, betreffend die Theorie des Colloidalzustandes. 8°. VIII u. 56 S. Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1903. Preis 2 M. — Vf. bespricht kritisch die für die Erklärung des Zustandekommens der colloidalen Lsgg. aufgestellten Theorien, insbesondere die Lösungstheorie, die Suspensionstheorie und die Absorptionstheorie und kommt zu dem Schluß, daß bisher keine alle Erscheinungen umfassende befriedigende Theorie der colloidalen Lsgg. aufgestellt ist. Sowohl wegen der Beurteilung der Tatsachen als auch wegen der anscheinend vollständigen Zusammenstellung der Literatur kann die Schrift zur Einführung in das Studium dieses an Interesse immer mehr gewinnenden Gebietes empfohlen werden. (Vgl. auch folgendes Referat.) *Bdl.*

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 36, 380—402.

Arthur Müller. Über die Klassifikation der Colloide[1]). — Die Angaben über Colloide lehren, daß es sich hierbei nicht um eine einheitliche Klasse von Verbindungszuständen handelt. Man muß bei den colloidalen Lsgg. unterscheiden die typischen Lsgg. hochmolekularer Verbb. und die Suspensionen sehr feiner Tle. Bei den letzteren kann man klassifizieren, je nachdem das verteilende Medium eine geringe Viskosität besitzt (z. B. Wasser), oder eine Fl. von hoher Viskosität darstellt (Gelatine). *Hz.*

F. G. Donnan. Die Kapillaritätstheorie und die colloidalen Lösungen[2]). — Ausgehend von der einfachen Laplace-Gaußschen Theorie der Kapillarkräfte wird in rein mathematischer Weise die physikalische Möglichkeit von negativer Oberflächenspannung abgeleitet. Die Theorie läßt unter gewißen Bedingungen das spontane Entstehen von heterogenen Mischungen voraussagen, bei denen die eine Phase mit der anderen in äußerst feiner Verteilung vermischt ist. Die Untersuchung derartiger Fälle ist für die Theorie der colloidalen Lsgg. von großer Bedeutung. *Op.*

Ferd. Henrich. Über eine Methode zur Herstellung colloidaler Metallösungen[3]). — Colloidale Metallösungen können durch Reduktionsmittel aus verdünnten Metallsalzlösungen abgeschieden werden. Der Vf. verwendet als Reduktionsmittel mehrwertige Phenole, deren Reduktionskraft mit der Anzahl der Hydroxylgruppen steigt. Auch die Stellung im Benzolkern ist von Wichtigkeit; o- und p-Phenole reduzieren stärker als die m-Phenole. Colloidale Goldlösungen wurden mit blauer, grüner, rosa, violetter und roter Farbe erhalten. In der Regel erhält man aus saurer Lsg. blaue, aus alkalischer Lsg. violette und rote Goldsole. Erstere sind relativ unbeständig, letztere sind dagegen oft beständig. Die beständigsten Hydrosole wurden aus $^1/_{1000}$ n-Goldchloridlösung erhalten. Diese Lsgg. zeigen alle charakteristischen Eigenschaften von colloidalen Lsgg. Ebenso gelang es, Goldorganosole mit Äther, Aceton, Alkohol herzustellen. Weiterhin werden die Hydrosole von Platin, Silber und Quecksilber beschrieben. *Hz.*

Ludwig Garbowski. Anwendung höherwertiger Phenole, Phenolsäuren, Aldehyde und Phenolaldehyde zur Herstellung der Hydrosole von Gold, Platin und Silber[4]). — Am meisten ist Gold zur Hydrosolbildung geneigt, geringer ist die Neigung beim Platin und am schwächsten ist sie beim Silber. Erwärmung wirkt beschleunigend. Im ersten Moment der Solbildung findet vorübergehend eine ganz schwache Rosafärbung statt, welcher Farbenton meist rasch in die tieferen Töne übergeht. Entsprechend Henrich[5]) wächst die Reduktionskraft mit der Anzahl der Hydroxylgruppen; der Einfluß der Stellung im Benzolkern ist weniger deutlich. Eine Carboxylgruppe schwächt die reduzierende Eigenschaft eines Phenols, hebt sie aber nicht auf. Den Aldehyden der Fettreihe scheint die Eigenschaft, Sollösungen von verschiedener Beständigkeit zu liefern, gemeinschaftlich zu sein. Ihre Wirksamkeit

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 340—345. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 197—212. — [3]) Ber. **36**, 609—616. — [4]) Daselbst, S. 1215—1220. — [5]) Siehe vorstehendes Referat.

nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Die Methoxylgruppe schwächt die Wirkung eines Phenols oder Aldehyds. *Hz.*

J. C. Blake. Bemerkung über die Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosolen [1]). — Werden Silberhydrosole nach Bredigs Methode durch elektrische Funken unter Wasser hergestellt, so bemerkt man, daß die Anode ebenso wie die Kathode angegriffen wird, besonders wenn der Strom klein ist (4 Amp.). Die frische Lösung ist deutlich alkalisch. Der schwarze Niederschlag, welcher sich zuerst abscheidet, verliert beim Erhitzen auf 105 bis 140° an Gewicht. Die Alkalität und die Gewichtsabnahme werden der Bildung von Silberverbindungen zugeschrieben, die durch Oxydation der Anode entstehen. Diese Anschauung wird durch die Herstellung einiger Silberlösungen mittels des elektrischen Stromes ohne Funken bestätigt, wo die Kathode keine Gewichtsänderung zeigte, während sich auf der Anode nach kurzer Zeit eine braunrote Schicht von Silberperoxyd abschied. *Hz.*

Felix Ehrenhaft. Das optische Verhalten der Metallcolloide und deren Teilchengröße [2]). — Das optische Verhalten suspendierter Teilchen, deren Dimensionen gegen die Wellenlängen des Lichtes klein sind, ist ein durchaus verschiedenes, je nachdem die Teilchen Leiter oder Isolatoren der Elektrizität sind. Trifft nicht polarisiertes Licht auf ein Medium mit Isolatoren, dann ist das diffus reflektierte Licht teilweise planpolarisiert. Das Maximum der Polarisation liegt bei colloidaler Kieselsäure unter 90°, bei colloidalem Arsensulfid unter 87° 30′ gegen den einfallenden Strahl. Sind die suspendierten Teilchen Leiter der Elektrizität, dann laufen die Strahlen stärkster Polarisation längs eines Kegelmantels, dessen halber Scheitelwinkel 120° beträgt. Aus der Oszillationsperiode der einfallenden Strahlen und der Eigenschwingung der eingebetteten Teilchen kann man die mittlere Teilchengröße berechnen. Der Radius der als Kugel aufgefaßten Teilchen ist für colloidales Gold 49 bis 52.10^{-7}, für Silber 38.10^{-7} und für Platin 48.10^{-7} cm. *Hz.*

R. Zsigmondy und Siedentopf. Über colloidale Goldlösungen, Goldrubingläser und Sichtbarmachung kleinster Teilchen siehe im Kapitel „Gold". *Bdl.*

G. Quincke. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässeriger Colloidlösungen von verschiedener Konzentration [3]). — Jedes organische Colloid bildet wie die anorganischen Colloide mit Wasser eine wasserarme und eine wasserreiche Lsg., an deren Grenzfläche eine Oberflächenspannung herrscht. Anorganische und organische Colloide zeigen quantitative, nicht qualitative Unterschiede. Unter dem Einfluß dieser Grenzflächenspannung bildet die ölartige wasserarme Lsg. in der wasserreichen Kugeln, Blasen und Schaumwände von verschiedenster Größe. Die wasserarme Lsg. hat eine größere Viskosität als die wasserreiche. Die wässerigen Lsgg. der organischen Colloide sind Pseudolösungen, indem Teilchen, die kleiner als eine halbe Lichtwelle und unsichtbar sein können, aus der ölartigen wasserarmen Lsg. in der wasserreichen schweben. Die wäss. Lsgg. der organischen Colloide

[1]) Sill. Amer. J. [4] 16, 431—432. — [2]) Ann. Phys. 11, 489—514. — [3]) Daselbst [4] 10, 478—521 und 673—703.

gerinnen zu einer flüssigen Gallerte, wenn die flüssigen Lamellen der wasserarmen Colloidlösung zu flüssigen Schaumwänden zusammenfließen. Erstarren diese flüssigen Schaumwände, so entsteht eine feste Gallerte. Aus einer flüssigen Gallerte lassen sich Fäden ziehen, indem die öligen Schaumwände langgezogen werden. Beim Eintrocknen der wäss. Lös. von Colloiden scheidet sich die wasserarme Lsg. in Zwischenräumen oder periodisch ab. Die Lsgg. organischer Colloide werden durch die abgeschiedenen Kugeln und Schaumwände beim Eintrocknen milchig trübe. Beim Eintrocknen ziehen sich die wasserarme und wasserreiche Lsg. verschieden stark zusammen. Beim Eintrocknen entstehen an den Grenzflächen der beiden Lsgg. Risse oder Sprünge, für deren Lage und Schnittpunkte sich Regelmäßigkeiten finden lassen. In der wasserarmen Lsg. sind kristallisierende Substanzen reichlicher als in der wasserreichen gelöst, die sich beim Eintrocknen in einfach- oder doppeltbrechenden Kristallen abscheiden. Wegen vieler Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *Hz.*

G. Quincke. Niederschlagsmembranen und Zellen in Gallerten oder Lösungen von Leim, Eiweiß und Stärke[1]). — Mischt man wäss. Lsgg. von Alkalichromaten mit Silbernitrat in Ggw. von α- oder β-Leim, so entsteht eine ölartige braune Fl. (Silberchromatleim), deren Grenze mit der umgebenden wäss. Fl. eine Oberflächenspannung zeigt. Die Oberflächenspannung der Silberchromatleimlösung ist kleiner an der Grenze mit konz. als an der Grenze mit verd. Leimlösung. Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung bildet Silberchromatleim in β-Leimlösung Blasen, aneinanderhängende Schaumkammern und Röhren mit Anschwellungen, verzweigte Zellen oder eine homogene klebrige Fl. In engen Röhren entstehen braune Querwände, die von Kugel- oder Schraubenflächen begrenzt sind. Nach einigen Tagen zerfallen die braunen Schichten in einzelne runde Kugeln, aus denen sich einfach brechende reguläre Kristalle (Leim oder Silberchromatleim) abscheiden. Ähnliche Querschichten entstehen auch beim Eindringen von Silbernitratlösung in Leimgallerte mit Kochsalz oder Bromkalium, indem Silberchlorid- und -bromidleim gebildet werden. Ähnlich verhalten sich Kupferchromatleim, Eisenchromatleim und Ferrocyankupferleim. Wäss. Silbernitratlösungen geben mit Halogenionen flüssige Niederschläge von wasserhaltigen Silberhaloiden mit Oberflächenspannung an der Grenze mit den wäss. Salzlösungen; die Niederschläge bilden Röhren mit kugelförmigen Anschwellungen, geben nach kurzer Zeit Wasser ab und erstarren. Die Oberflächenspannung ist beim Silberjodid am größten. Leim und Eiweiß bilden mit wäss. Eisenlösungen ölartige Niederschläge mit Grenzflächenspannung gegen die wäss. Salzlösung. Die aus dieser öligen Fl. bestehenden Wände der Blasen und Schaumkammern erstarren nach einiger Zeit. — Die Arbeit enthält zahlreiche Einzelheiten. *Hz.*

Harry W. Morse und George W. Pierce. Diffussion und Übersättigung in Gelatine[2]). — Durch quantitative Messungen konnte gezeigt werden, daß für die Bildung von Silberchromat in Gelatinelösung ein konstantes Produkt $Ag^{\cdot 2} . CrO_4''$ besteht, welches die Grenze der Übersättigung für Silberchromat in Abwesenheit der festen Phase

[1]) Ann. Phys. **11**, 449—488. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 589—607.

bestimmt. Die Diffusionskonstante von Silbernitrat durch Gelatine, die festes Silberchromat enthält, beträgt im Mittel 1,54. *Hz.*

G. Bredig. Über die Heterogenität der colloidalen Sole. [Antwort an die Herren G. Quincke und D. Konowalow][1]). — Quincke[2]) gibt seine Meinung dahin ab, daß er die Bredigsche Ansicht, daß Sole äußerst feine, mechanische Suspensionen sind, zwar für richtig hält, aber den Nachweis der zweiphasigen Gebilde vermißt. Die Gründe für diese Ansicht sind von dem Vf. in seinen „Anorganischen Fermenten[3])" gegeben worden und beruhen vor allem auf der Polarisationsfähigkeit der Sole und auf den Eigenschaften der durch elektrische Metallzerstäubungen hergestellten colloidalen Lsgg. — Gegen Konowalow[4]) führt der Vf. aus, daß die von diesem beobachtete Polarisation des Lichtes durch Flüssigkeitslösungen bereits von Friedländer[5]) in einer auf Bredigs Veranlassung entstandenen Arbeit angegeben ist. *Hz.*

G. Quincke. Über colloidale Lösungen[6]). — Gegen die Bredigsche[7]) Ansicht von der Heterogenität der colloidalen Sole macht der Vf. geltend, daß die Polarisation des diffusen Lichtes durch die Colloide von der Größe, Form und Substanz der Teilchen abhängig ist, und daß man diese Abhängigkeit nicht kennt. Außerdem bleibt es unentschieden, wie weit das diffus reflektierte Licht von Verunreinigungen und Staubteilchen herstammt. Weiterhin wird die Identität der von Bredig durch elektrische Zerstäubung hergestellten Lsgg. mit den gewöhnlichen Colloidlösungen bezweifelt. Zum Schluß stellt der Vf. eine ganze Reihe von Tatsachen zusammen, die sich ungezwungen durch die Annahme erklären lassen, daß die unsichtbaren schwebenden Teilchen ganz oder an der Oberfläche flüssig sind. *Hz.*

D. Konowalow. Über die Trübung kritischer Lösungen[8]). — In bezug auf die Arbeit von Bredig[9]) betont der Vf., daß „colloidale Lsgg. echte Lsgg. sind, welche eine fast von der Konz. unabhängige Dampfspannung haben, infolgedessen sehr leicht mechanische Gemenge bilden können und oft stark opalisieren". *Hz.*

J. H. Gladstone und W. Hibbert. Übergangsformen zwischen Kristalloiden und Colloiden[10]). — Alle Stangen und Gewichte aus Zinn, die in der Erde gefunden werden, zeigen Krusten von braunen und gelben Hydraten mit sehr kleinen eierähnlichen Körpern. Letztere erhalten ein gallertartiges, in Wasser lösliches Material, dessen Lsg. durch Verdunstung Kristalle mit krummen Kanten liefert. Dasselbe zeigte Zinnstein oder durch Dialyse gewonnenes colloidales Zinnhydrat. Diese halbkristallinischen Körper sollen Zwischenformen von gallertigen Colloiden und halbkristallinischen Metallhydraten sein. Sie bestehen wohl aus Hydrat mit viel Wassermolekeln. *Hz.*

Jean Billitzer. Eine Theorie der Colloide und Suspensionen[11]). — Eine experimentelle Prüfung früherer Theorien von Colloiden zeigt,

---

[1]) Ann. Phys. **11**, 218—222. — [2]) Daselbst **9**, 1033. — [3]) Leipzig, W. Engelmann, 1901. — [4]) Ann. Phys. **10**, 384. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 438. — [6]) Ann. Phys. **12**, 1165—1168. — [7]) Siehe vorstehendes Referat. — [8]) Ann. Phys. **12**, 1160—1164. — [9]) Siehe vorstehendes Referat. — [10]) Brit. Assoc. Rep. 1901, S. 604; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 62. — [11]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 307—330; siehe das nachfolgende Referat.

daß dieselben unrichtig sind. Es wird daher eine neue Theorie der Colloide entwickelt, die auf energetischer Grundlage aufgebaut ist, wobei der elektrischen Energie Gelegenheit geboten wird, unter Abnahme der freien Energie elektrische Arbeit zu leisten. Es lassen sich sämtliche Erscheinungen ohne Zuhilfenahme einer elektrischen Doppelschicht auf wohlbekannte elektromotorische Vorgänge zurückführen. *Hz.*

J. Billitzer. Colloidale Metalle [1]). — Nach Bredig beruht die Ausfällung colloidaler Metalle durch Elektrolyte darauf, daß durch den Zusatz die Spannung zwischen Colloid und Fl. Null wird. Das ist aber unrichtig, da die Spannung auch durch Alkoholzusatz Null wird, ohne daß eine Fällung eintritt. Die Fällungserscheinungen sollen vielmehr dadurch zustande kommen, daß die Ionen des Elektrolyten von den entgegengesetzt geladenen colloidalen oder suspendierten Teilchen angezogen werden. Dazu kommt noch, daß in Elektrolytlösungen die Flockung unter Verminderung der freien Energie vor sich geht. Bei Suspensionen tritt noch die Schwerkraft hinzu. *Hz.*

J. C. Blake. Verhalten von roten colloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und gegen Elektrolyte [2]). — Colloidale Goldlösungen werden beim Durchgange des elektrischen Stromes koaguliert und ausgefällt, wobei gleichzeitig rote, colloidale Lsgg. blaue Farbe annehmen. Bei genaueren Untersuchungen zeigt sich, daß die Goldlösungen erst angegriffen werden, wenn aus der durch Herstellung der colloidalen Goldlösung aus Goldchlorid gebildeten Salzsäure so viel Chlor in Freiheit gesetzt worden ist, daß sie das Gold angreifen kann. Bei der Einwirkung von Elektrolyten auf colloidale Goldlösung können die fünf verschiedenen Möglichkeiten unterschieden werden: 1. Koagulation roter Lsgg. 2. Fällung roter Lsgg. 3. Koagulation blauer Lsgg. 4. Fällung blauer Lsgg. 5. Umwandlung roter Lsgg. in blaue. *Hz.*

Herbert Freundlich. Über das Ausfällen colloidaler Lösungen durch Elektrolyte [3]). — Die fällende Wirkung der Elektrolyte auf Sole ist nicht durch die Verschiebung der statischen Gleichgewichtsverhältnisse erklärbar, sondern nur durch einen zeitlich ablaufenden Vorgang (z. B. Diffusion), wie daraus hervorgeht, daß die Ausfällung nicht nur von der Konz. der Elektrolyten abhängt, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit der die Zugabe der Elektrolyten zur Lsg. erfolgt. Die flockende Wirkung hängt vorzüglich von der Wertigkeit der Ionen ab, und zwar steigt sie mit der höheren Wertigkeit. Auch ein Einfluß der Ionenwanderungsgeschwindigkeit ist erkennbar. Daher wirken gleich stark dissoziierte Elektrolyten, die gleichwertige Ionen mit gleicher Wanderungsgeschwindigkeit bilden, nahezu gleich stark fällend. Über diese Einflüsse lagern sich noch Wirkungen chemischer Art. *Hz.*

K. Spiro. Die Fällung von Colloiden [4]). — Eiweißlösungen und andere Colloide werden durch Gerinnung bei Temperaturerhöhung, durch Bildung unlöslicher Verbindungen und durch Aussalzen aus ihren Lsgg. abgeschieden. Die fällende Wirkung von Neutralsalzen setzt sich additiv aus dem Einfluß der Ionen zusammen, hängt aber

---

[1]) Verh. d. Vers. D. Naturf. u. Ärzte 1902, S. 19—21; Ref. Chem. Centr. 74, II, 982. — [2]) Sill. Amer. J. [4] 16, 433—441. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 44, 129—160. — [4]) Beitr. chem. Phys. u. Path. 4, 300—322.

auch von dem Eiweißkörper und der Konz. der Lsg. ab. Die Aussalzung wird als Entziehung des Lösungsmittels oder als Löslichkeitsverminderung angesehen und auf den Vorgang der Aussalzung der Verteilungssatz angewendet. Bei der typischen Salzfällung eines Eiweißkörpers bilden sich stets zwei Schichten, die alle drei in Betracht kommenden Stoffe (Wasser, Salz, Eiweiß) in wechselnden Konzz. enthalten. Bei verschiedenen Temperaturen ist das Verhältnis Wasser zu Salz in der ausgefällten Schicht gleich, das Verhältnis Eiweiß zu Salz aber nicht; das Ausfallende kann also keine Verb. von Eiweiß und Salz sein. Das Aussalzvermögen nimmt mit der Valenz der Ionen zu und mit ihrem Atomgewicht ab. — Einwertige Alkohole der Fettreihe setzen die Koagulationstemperatur der Eiweißkörper herab, mehrwertige wirken koagulationshemmend und machen die Hitzkoagulation unvollständig. Phenol wirkt schon in geringer Konz. koagulierend, aber unvollständig. Die Wirkung höherer Phenole beginnt erst bei höherer Konz. Salze in Alkoholen verhindern die Fällung. — Colloidale Eisenoxydlösungen werden nicht durch Methyl- und Äthylalkohol, wohl aber durch Propylalkohol gefällt. Auch Salze können hier als Fällungsmittel dienen. *Hz.*

Wolfgang Pauli. Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Colloide. 3. Mitteilung. Irreversible Eiweißfällungen durch Elektrolyte [1]). — Die Chloride und Acetate der Erdalkalimetalle wirken erst in höheren Normalitäten fällend als die entsprechenden Alkalisalze. Dagegen besitzen die Rhodanide, Jodide und Bromide der Erdalkalimetalle eine fällende Kraft, die den Salzen der Alkalien abgeht. Bei gleichem Erdalkalimetallion wächst das Fällungsvermögen in der Reihenfolge der Anionen $C_2H_3O_2$, Cl, NO_3, Br, J, CNS, gerade umgekehrt wie bei den Alkalisalzen. Bei gleichem Anion wächst dagegen die Fällungsbegünstigung nach der Kationenreihe Mg, NH_4, K, Na. Die Fällungswirkungen der Erdalkalimetallsalze sind im Gegensatz zu denen der Leichtmetalle irreversibel, d. h. durch die einfache Umkehr der Bildungsbedingungen nicht umkehrbar. — Bei Anwesenheit von Wasserstoffionen kommen je nach ihrer Konz. zwei Änderungen unter dem gleichzeitigen Einfluß von Salzen zustande. Ein Gehalt von 0,01 bis 0,02 n Salzsäure ändert sowohl die auch ohne Säure auftretenden reversiblen Fällungen durch Alkalisalze als auch die irreversiblen durch Erdalkalisalze nicht; es wird nur eine geringe Beschleunigung des Vorganges merklich. Von 0,03 n Säure an treten dagegen nur irreversible Eiweißfällungen auf. Es gilt hier für die Anionen nach zunehmender Fällungswirkung die Reihe SO_4, Cl, Br, NO_3, J, CNS; für die Kationen wächst das Fällungsvermögen in der Reihe Mg, NH_4, K, Na. Bei stärkeren H-Ionenkonzentrationen zeigt die Fällungswirkung eines Elektrolyten im allgemeinen ein Maximum; die speziellere Form der Kurve ist von den Ionen abhängig. Die fällende Wirkung des Rhodanammoniums wird gehemmt durch alle Acetate, Citrate, Tartrate und Fluoride. *Hz.*

Emile Rousseau. Einfluß der Calciumsalze auf das Festwerden von bei 120° sterilisierter Gelatine [2]). — Manche Calciumverbindungen

[1]) Beitr. chem. Phys. u. Path. 5, 27—55. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 18, 193—199.

verhindern das Erstarren von erhitzt gewesener Gelatine. Um einer durch Erhitzen auf 120° sterilisierten Gelatine die Fähigkeit zu bewahren, beim Erkalten wieder zu erstarren, müssen aus ihr die Kalkverbindungen entfernt werden, was durch Zusatz von Salzsäure und Dialyse erreicht wird. Der Höchstgehalt an Kalkverbindungen darf nicht mehr als 10 bis 14 g CaO auf 1000 g Gelatine betragen. *Hz.*

Paul v. Schroeder. Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine[1]). — Die innere Reibung einer Gelatinelösung ist ein Charakteristikum für ihren jeweiligen Zustand. Die innere Reibung hängt von der Vorgeschichte der Gelatine ab, wobei sich ein nicht umkehrbarer Prozeß (Verseifung) und ein reversibler Vorgang der Gel-Solumwandlung streng unterscheiden lassen. Der umkehrbare Vorgang führt zu einem Gleichgewicht, das sich bei der Temperaturerhöhung zugunsten des Sols verschiebt, was durch Verminderung der inneren Reibung erkannt wird. Der nicht umkehrbare Prozeß ist in seiner Geschwindigkeit von der Temperatur, der Konz. der Gelatinelösung und von Zusätzen abhängig. Die zeitliche Änderung der inneren Reibung einer erhitzt gewesenen Gelatinelösung bei konstanter Temperatur ist ein Maß für ihr Erstarrungsvermögen, falls bei dieser Temperatur die Verseifung sehr unbedeutend ist. Neutralsalze, Basen und Säuren wirken auf die Gel-Solumwandlung und zwar Sulfate gelbildend, Chloride, Nitrate, Basen und Säuren solbildend. Der Einfluß des Anions auf das Erstarrungsvermögen einer Gelatinelösung ist größer als der des Kations. Basen und Säuren wirken auch auf den irreversiblen Verseifungsprozeß erhöhend. Die gelbildenden Salze erniedrigen die Quellbarkeit von Gelatine, die solbildenden sind der Quellung förderlich. Von der Gelbildung der Gelatine ist ihre Fällung durch Salze zu unterscheiden. *Hz.*

A. Smits. Über Seifenlösungen[2]). — Aus Siedepunkts- und Dampfspannungsbestimmungen folgt, daß verdünnte Natriumpalmitatlösungen hydrolytisch gespalten werden. Konz. Natriumpalmitatlösungen dagegen zeigen denselben Sdp. und dieselbe Tension wie Wasser, sind also colloidale Lsgg. Richtige Leitfähigkeitsbestimmungen sind deshalb sehr schwer anzustellen, weil für diesen Zweck große Reinheit des Materials gefordert wird. *Hz.*

F. G. Donnan. Über die emulgierende Kraft der Seife[3]). — Prioritätsreklamation gegenüber H. W. Hillyer[4]). *Hz.*

J. v. Zawidzki. Über Saponinschaum[5]). — Die Konz. des Saponins ist in den Oberflächenschichten einer Lsg. bedeutend größer als in ihrem Inneren. Diese Tatsache scheint in einem engen Zusammenhange mit den Zähigkeits- und Spannungsverhältnissen wässeriger Saponinlamellen zu stehen. Ähnlich verhalten sich Oberflächenschichten von Albuminlösungen. Da Eiweißlösungen durch Schütteln (Schaumbildung) koagulieren, so wird man hier folgenden Vorgang haben: Eiweiß vermindert die Oberflächenspannung des Wassers, sammelt sich deshalb an der Oberfläche an und vergrößert dadurch ihre Zähigkeit. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 75—117. — [2]) Daselbst, S. 608—612. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1215—1216. — [4]) Daselbst, S. 511, 524. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 612—616.

W. Ramsden. Über die Abscheidung fester Stoffe an der Oberfläche von Lösungen und Suspensionen. Beobachtungen über Oberflächenhäutchen, Schaumblasen, Emulsionen und mechanische Koagulation [1]). — Alle Eiweißkörper, sowie viele colloidale Lsgg., Suspensionen und auch Lösungen von Kristalloiden bilden an der Oberfläche feste oder zähflüssige Häutchen. Alle hierhergehörigen Stoffe haben die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Lösungsmittels herabzumindern. Die Häutchen sind zum Teil in der Mutterlauge wieder löslich, zum anderen Teil aber völlig unlöslich geworden. Jede Lsg., welche einen beständigen Schaum liefert, zeigt diese Oberflächenausscheidungen. Die Bläschen von bleibenden Emulsionen sind von einer feinen Haut umgeben. Zu diesen Erscheinungen gehört auch eine Reihe von gut bekannten Tatsachen, wie die schnelle Bildung der Milchhaut u. s. w. Die Fettkügelchen der Milch sind mit einer wirklichen Haut umgeben. *Hz.*

Georges Meslin. Über momentanen Dichroismus von Flüssigkeitsgemischen [2]). — Bringt man die Suspension gewisser fester Körper in bestimmten Fll. in das magnetische Feld, so wird das durchgehende Licht polarisiert. Dies kann mit Glimmer- oder Gipsblättchen und Nikol nachgewiesen werden. In einzelnen Fällen konnte bis zu 90 Proz. polarisierten Lichtes nachgewiesen werden. Der Dichroismus trat auch auf, wenn anstatt eines Elektromagneten einfache Magnetstäbe zur Anwendung gelangten. Schließlich zeigte sich, daß die Schwere allein in solchen Fll. schon Polarisation hervorruft. Dieser Dichroismus kann durch magnetische Wirkungen verstärkt, vermindert oder umgekehrt werden. Vf. stellt in diesem Sinne die untersuchten Mischungen (K_2CO_3, $KClO_3$, Kaliumoxalat oder Borsäure in gewissen organischen Fll.) in einer Tabelle zusammen. *W. H.*

Georges Meslin. Einfluß der Temperatur auf den Dichroismus der gemischten Flüssigkeiten und Verifizierung des Gesetzes der Indizes [3]). — Nach dem Gesetz der Indizes wechselt das Vorzeichen des Dichroismus mit dem Zeichen des Unterschiedes zwischen den Brechungsexponenten der beiden vorhandenen Stoffe. Zur Prüfung dieses Gesetzes erschienen die vom Vf. untersuchten Suspensionen fester Substanzen in Fll. besonders geeignet. Da der durch das magnetische Feld oder schon durch die Schwere hervorgerufene Dichroismus in einzelnen Fällen nur einen außerordentlich kleinen Index besitzt, erschien es möglich, durch Änderung der Temperatur, welche auf Fl. und feste Substanz in verschiedener Weise ändernd einwirkt, eine Umkehrung des Vorzeichens zu bewirken. In der Tat ließ sich dies bei mehreren der untersuchten Suspensionen durch Versuche bei 20 und 60° nachweisen. In einem Falle (Kaliumcarbonat und Terpentinöl) ließ sich sogar eine bei gewöhnlicher Temperatur inaktive Mischung bei 60° zur Aktivität sowohl spontan als auch in verstärktem Maße im magnetischen Felde bringen. *W. H.*

J. Chaudier. Über den elektrischen Dichroismus gemischter Flüssigkeiten [4]). — Vf. hat die Beobachtung Meslins (s. das vorstehende Referat), daß auch durch das elektrische Feld Dichroismus

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 156—164. — [2]) Compt. rend. **136**, 1641—1643. — [3]) Daselbst **137**, 181—183. — [4]) Daselbst, S. 248—250.

hervorgerufen werden kann, auf weitere Suspensionen ausgedehnt. Es zeigt sich, daß die Erscheinung nur bei O-freien organischen Fll. auftrat, wie Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Nitrobzl., Chlf. Als feste Körper dienten einige kristallisierte Säuren und Salze. Eine Beziehung zu den chemischen Eigenschaften dieser festen Stoffe ließ sich nicht ermitteln. Auch der elektrische Dichroismus kann durch ein Vorzeichen charakterisiert werden. Ein fester Körper in verschiedenen Fll. oder eine Fl. mit verschiedenen festen Substanzen kann verschiedenes Vorzeichen besitzen. Der durch Magnetismus hervorgerufene Dichroismus tritt meist im umgekehrten Sinne auf wie im elektrischen Felde. Auch das Licht selbst ist in beiden Fällen in verschiedener Weise im magnetischen Felde geradlinig, im elektrischen elliptisch polarisiert. *W. H.*

Thermometrie. Thermochemie.

M. P. Duhem. Über ein neues Buch von Herrn Marcelin Berthelot[1]). — In der vorliegenden kritischen Studie über das neue Werk von M. Berthelot (Thermochemie) gibt der Vf. einen historischen Überblick über die Entwickelung der chemischen Mechanik und zeigt durch Literaturnachweis, daß es zuerst Julius Thomsen war, welcher das Prinzip der größten Arbeit aufgestellt und lange vor Berthelot klar ausgesprochen hat. Vf. beleuchtet kritisch die Versuche Berthelots, dieses Prinzip zu halten, und weist seine Unhaltbarkeit nach. *L.*

D. Tommasi. Bemerkung über das Prinzip der größten Arbeit[2]). — Vf. führt einige Beispiele an, welche die Unhaltbarkeit des Prinzips der größten Arbeit dartun sollen. *L.*

Theodore William Richards. Bemerkungen über die Berechnung thermochemischer Daten[3]). — Vorliegende Abhandlung stellt eine Ermahnung nach größerer Genauigkeit bei der Berechnung thermochemischer Daten dar, besonders wird auf die Wichtigkeit einheitlicher Temperaturen und Atomgewichte hingewiesen. Es wird ferner gezeigt, daß, wenn die Wärmekapazität der bei der Reaktion entstandenen Produkte bei der Berechnung benutzt wird, das Resultat der Anfangstemperatur, dagegen wenn die Wärmekapazität der Komponenten bei der Berechnung benutzt wird, die resultierende Wärmetönung der Endtemperatur entspricht. *L.*

Morris W. Travers und Adrien Jaquerod. III. Über Temperaturmessungen. Teil I: Über den Druckkoëffizienten von Wasserstoff und Helium bei konstantem Volumen und verschiedenen Anfangsdrucken[4]). — Zur Feststellung der Beziehung zwischen der absoluten thermodynamischen Skala und den praktischen Gasthermometern mit Wasserstoff oder besser Helium haben Vff. für diese beiden Gase die Druckkoëffizienten für 1° bei konstantem Vol. gemessen. Sie benutzten dazu mit den reinen Gasen gefüllte Kugeln, welche mit einem evakuierten, auf konstanter Temperatur gehaltenen Manometer durch eine Kapillare

---

[1]) Monit. scientif. 17, 81—90. — [2]) Daselbst, S. 572. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 209—214. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 385—415.

verbunden waren. Die Messungen, die mit allen erforderlichen Kautelen angestellt wurden, wurden beim Eispunkt und Sdp. des W. ausgeführt. Die Anfangsdrucke betrugen 500 bzw. 700 mm. Für letzteren ergab sich bei beiden Gasen übereinstimmend der Mittelwert 0,003 662 55. Jeder einzelne Wert basierte hierbei auf 8 Bestimmungen bei 0° und 12 bei 100°. Der Wert stimmt vorzüglich mit dem alten Mittelwerte Chappuis' 0,003 662 54 für Wasserstoff bei 1000 mm Druck überein. Bei dem Druck von 500 mm wichen die einzelnen Beobachtungen etwas mehr voneinander ab, ergaben jedoch im Mittel sehr ähnliche Werte, so daß der Druckkoëffizient praktisch vom Anfangsdruck unabhängig erscheint. Unter dieser Voraussetzung läßt sich berechnen, daß der Smp. des Eises auf der absoluten Skala in der Nähe von 273,03° liegt. *W. H.*

H. Pellat. Über die vom Normalthermometer abgeleitete absolute Temperatur [1]). — Gewöhnlich setzt man als Wert für die absolute Temperatur T den Ausdruck $T = 1/\alpha + t$, wobei $\alpha = p_{100} - p_0/100\, p_0$, t die durch das Normalwasserstoffthermometer angezeigte Temperatur sind. Die Ausführungen des Vfs. beschäftigen sich mit dem hierbei begangenen Fehler. Mit Hilfe von thermodynamischen Beziehungen wird der Ausdruck abgeleitet: $log\,(1 + \alpha t) = \int_{T_0}^{T} (1 + K)\,.\,d\,T/T$.
Setzt man als erste Annäherung $K = 0$, wobei K die Abweichung vom Jouleschen Gesetz charakterisiert, so erhält man obige Beziehung für T. Nach Messungen von Joule und Thomson ist K für Wasserstoff, sowie für die anderen Gase, positiv. Indem man K als Konstante ansieht, ergibt sich aus der Formel das Resultat, daß für solche Gase K am größten ist, für welche α am größten ist. Um schließlich den Formelausdruck integrieren zu können, bedient sich Vf. der van der Waalsschen bzw. Amagatschen Formel, und findet hieraus als exakteren Ausdruck $T = 1/\alpha + 0{,}11^0$. *L.*

J. A. Groshans. Absoluter Nullpunkt des hundertteiligen Thermometers [2]). — Vf. hat früher eine Formel aufgestellt, welche die absoluten Sdpp. bzw. Smpp. chemischer Verbb. mit ihren Mol. Gew. und ihren Densitätszahlen in Beziehung setzt [3]). Diese Formel benutzt der Vf., um y, d. h. die Temperatur von 0° Celsius absolut gemessen, zu bestimmen und er findet, indem er y für Propionsäure, Buttersäure, Caprylsäure, Stickoxyd und Quecksilber bestimmt, als Mittelwert 273,59, also eine von 273 nur wenig verschiedene Zahl. *L.*

John S. Lumsden. Eine neue Pyrometerform [4]). — Das neue Pyrometer besteht aus einem langen 1 cm starken Rohr, welches unten in einem Ballon von 100 bis 200 ccm Inhalt endet. Oben sind, zum Rohr rechtwinklig, zwei andere angebracht, von denen das eine zur Einführung von Substanzen dient, welche zum Verdampfen gebracht werden können. Das zweite enge Rohr führt zu einem Manometer. Werden nun gleiche Gewichtsmengen bei verschiedenen Temperaturen in das Gefäß gebracht, so sind die erzeugten Drucke proportional den

[1]) Compt. rend. **136**, 809—811. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 626—628. — [3]) Daselbst **38**, 163. — [4]) Chem. Soc. J. **83**, 349—351; vgl. diesen JB., S. 21.

absoluten Temperaturen. Bei dem Gebrauche verfährt man so, daß man zunächst bei einer bekannten Temperatur den Druck bestimmt, der durch das Verdampfen der abgewogenen Substanzmenge hervorgerufen wird. Der Ballon wird sodann der unbekannten Temperatur ausgesetzt und der durch eine zweite abgewogene Substanzmenge erzeugte Druck bestimmt. Ist das innere Volum des Instrumentes bekannt, so kann, wie eine einfache Überlegung zeigt, die unbekannte Temperatur direkt, d. h. ohne Vergleichsversuch bei einer bekannten Temperatur, ermittelt werden, wenn man eine Substanz von bekanntem Mol. Gew. anwendet. Als Verdampfungssubstanz eignen sich am besten diejenigen, welche permanente Gase liefern; der Vf. benutzte doppelkohlensaures Na, welches in einer Bleikapsel eingeführt wurde, und er bestimmte die Temperatur von geschmolzenem Blei zu 451°. *L.*

W. Nernst. Über die Bestimmung hoher Temperaturen[1]. — Es wurde die Temperatur aus der Lichtemission bestimmt. Die Helligkeit eines elektrisch geheizten Nernstkörpers wurde so lange variiert, bis sie der eines elektrisch geheizten Iridiumrohrs gleich war, in der sich der zu messende Körper befand. Es wurde so der Smp. des Platins zu 1782°, des Iridiums zu 2203 bis 2238° bestimmt. Zur absoluten Temperaturmessung kann auch die Dissoziation von Gasen, z. B. CO_2, dienen. *Bdl.*

O. Lummer und E. Pringsheim. Die strahlungstheoretische Temperaturskala und ihre Verwirklichung bis 2300° abs.[2]. — Für das Gebiet der hohen Temperaturen fehlte bisher eine brauchbare Meßmethode, deren Angaben auf die gasthermometrische Skala bezogen sind. Durch die Verwirklichung der schwarzen Strahlung und die theoretische und experimentelle Festlegung ihrer Gesetze ist ein neuer Weg eröffnet. Drei für die schwarze Strahlung gültige Gesetze kommen hier in Betracht: Die im Wienschen Verschiebungsgesetz enthaltenen Beziehungen $\lambda_m . T = A$; $E_m . T^{-5} = B$ und das Stefan-Boltzmannsche Gesetz. λ_m ist hierbei die Wellenlänge, für welche bei der absoluten Temperatur T das Emissionsvermögen E_λ im Normalspektrum sein Maximum E_m hat. A, B sind genügend genau bestimmte Konstante. Sind diese Gesetze Naturgesetze, so muß sich für die Temperatur eines schwarzen Körpers, wie hoch diese auch sein mag, nach allen drei Methoden der gleiche Wert ergeben. Neben den drei genannten Gesetzen ist noch die spektralphotometrische Methode, bei welcher aus der Helligkeit innerhalb eines kleinen Bezirkes auf die Temperatur geschlossen wird, eine besonders günstige Methode. Die Vff. haben sich die Aufgabe gestellt, die Temperatur des schwarzen Körpers möglichst weit oberhalb der bisher erreichten Temperaturgrenze zu bestimmen. Sie konstruierten einen schwarzen Körper, bei welchem ein durch den elektrischen Strom geglühtes dünnwandiges Kohlerohr die Strahlung aussendet. Um die Temperatur des Kohlekörpers nach den verschiedenen Methoden schnell hintereinander bestimmen zu können, war der Kohlekörper auf einem auf Schienen rollenden Wagen montiert. Die verschiedenen Meßapparate, Flächen-

---

[1] Naturf.-Vers. Cassel; Physik. Zeitschr. 4, 733—734. — [2] Ber. Phys. Ges. 1903, S. 3—13.

bolometer, Spektralphotometer und Spektralbolometer waren längs der Fahrbahn aufgestellt. Die höchst erreichte Temperatur betrug 2320° abs., und es bestätigte die gefundene Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden bestimmte Temperatur die Gültigkeit der Strahlungsgesetze bis zu 2300° abs. Die absolute, von W. Thomson definierte thermodynamische Temperaturskala hat bisher nur eine rein theoretische Bedeutung; definiert man die absolute Temperatur direkt durch die schwarze Strahlung, so gewinnt man eine neue strahlungstheoretische Temperaturskala. Diese ist ebenfalls eine absolute, hat jedoch vor der thermodynamischen den Vorzug, daß man gemäß der Definition die Messung auch praktisch ausführen kann. *L.*

L. Holborn und F. Kurlbaum. Über ein optisches Pyrometer [1]). — Das hier beschriebene optische Pyrometer beruht auf der Photometrie einer homogenen Strahlung. Vor der glühenden Fläche, deren Temperatur bestimmt werden soll, befindet sich der Kohlebügel einer kleinen Glühlampe. Diese wird durch den elektrischen Strom zum Erglühen gebracht und die Helligkeit der Glühlampe durch einen in den Kreis eingeschalteten Regulierwiderstand so lange variiert, bis der bei niederer Temperatur sich schwarz abhebende Kohlebügel scheinbar verschwindet. Gleichzeitig mißt man die Stromstärke und erhält dadurch ein sehr genaues Maß für die Höhe der erreichten Temperatur. Der Anschluß an die Temperatur in Celsiusgraden ist durch die Gesetze der „schwarzen Strahlung" gegeben. Der Verschwindungspunkt des Kohlebügels läßt sich sehr genau angeben, die Vff. benutzen hierzu vorteilhaft ein einfaches Fernrohr, dessen Objektivlinse L_1 hinter der Öffnung des Diaphragmas ein Bild der glühenden Fläche erzeugt. Das Bild der leuchtenden Öffnung wird dann durch die Linse L_2 mit einem vorgesteckten roten Kupferoxydulglase betrachtet. Mit dem optischen Pyrometer haben die Vff. die Schmelztemperaturen einiger Metalle (Pd, Pt) bestimmt, indem sie die Helligkeit beim Durchschmelzen photometrierten. *L.*

Ch. Féry. Über die Temperatur der Flammen [2]). — Die gewöhnliche Methode, die Temperatur einer Flamme durch direktes Hineinhalten eines Thermoelementes zu bestimmen, enthält verschiedene Fehlerquellen. Vf. weist auf eine noch nicht beachtete, von der Schnelligkeit des Gasstromes herrührende Fehlerquelle hin. Wird ein dünner Platinfaden in eine Bunsenflamme gebracht, so wird die gebildete Schmelzperle alsbald wieder fest, es findet eine Abkühlung der rings um die Perle aufsteigenden Gase statt und die Schmelzung hört auf, weil die Wärmezufuhr durch die Gase nicht den Strahlungsverlusten das Gleichgewicht halten kann. Das von dem Vf. zur Bestimmung der Flammentemperatur angewandte Verfahren besteht im Prinzip darin, daß die Linie eines Metalls durch Strahlen, die von einem festen, auf eine beliebige Temperatur erhitzten Körper ausgesandt wurden, zum Verschwinden gebracht wird. Die untersuchte Flamme enthielt Na-Dampf; als fester Körper diente der Faden einer Glühlampe, seine Temperatur wurde mit Hilfe des Absorptionspyrometers bestimmt. Vf. bestimmt

[1]) Ann. Phys. [4] 10, 225—241; Naturw. Rundsch. 18, 313—316. — [2]) Compt. rend. 137, 909—912.

nach dieser Methode die Temperatur der Bunsenflamme zu 1871° und 1712° (ohne Luftzufuhr), die des Acetylenbrenners zu 2548°, die des Dampfes von im Bunsenbrenner verbrennenden Alkohols zu 1862°. *L.*

Walther Feld. Über Temperaturbestimmungen mittels des Le Chatelierschen und des Wannerschen Pyrometers [1]). — Während die Benutzung von Segerkegeln, sowie von Edelmetallegierungen die Möglichkeit ausschließt, die Temperatur längere Zeit auf ihre Gleichmäßigkeit zu prüfen, hat das Le Chateliersche Pyrometer, obgleich es geringe Temperaturschwankungen genau anzeigt, den Nachteil, daß Messungen nur an der Peripherie der Ofenheizzone angestellt werden können. Da nach Erfahrungen des Vfs. die Porzellanschutzrohre nur in einer Länge von 1200 mm hergestellt werden können, so kann bei einer Ofenmauerstärke von 640 mm das Thermoelement nur 400 mm in das Innere eindringen. Andere Nachteile sind das leichte Verbiegen und Zerbrechen der Schutzhüllen. Aus diesem Grunde hat der Vf. praktische Versuche mit dem optischen Pyrometer von Wanner gemacht. Eine ausführliche Schilderung nebst Zeichnungen werden gegeben und es wird betont, daß die Brauchbarkeit dieses Instrumentes die gehegten Erwartungen bedeutend übertroffen hat. *L.*

W. Jäger und H. v. Steinwehr. Erhöhung der calorimetrischen Meßgenauigkeit durch Anwendung von Platinthermometern [2]). — Die Vff. beschreiben ein Platinthermometer, dessen Genauigkeit die zehnfache der mit dem Quecksilberthermometer bei einem fast doppelt so großen Temperaturintervall erreichten ist. Das Thermometer besteht aus einem Platindraht von etwa 0,01 qmm Querschnitt und 30 cm Länge, das in einem fein ausgezogenen Glasröhrchen von etwa 1,5 mm Durchmesser eingeschlossen ist. Die Enden des Platindrahtes sind je an einen in der Mitte zusammengelegten isolierten Kupferdraht angelötet, dessen eines Ende zur Stromzuführung, das andere zur Potentialabnahme benutzt wird. Bis zu den Lötstellen ist das Glasrohr von den Enden her mit Schwefel ausgegossen und die austretenden Kupferdrähte mit Schellack isoliert. Das Glasrohr ist in der Mitte umgebogen, so daß seine beiden Schenkel mit den Kupferenden aus dem Wasser herausragen. Zum Schutze gegen mechanische Eingriffe ist das Instrument von einem Metallkäfig umgeben. *L.*

Charles Féry. Thermoelektrisches Pyrometer. [D. R.-P. Nr. 135064] [3]). — Das Instrument gehört zu denjenigen Pyrometern, bei welchen die von dem zu untersuchenden Körper ausgehenden Wärmestrahlen mittels optischer Hilfsmittel in der heißen Lötstelle eines Thermoelementes konzentriert werden und welche die gesuchte Temperatur an einem Galvanometer ablesen lassen. Es unterscheidet sich von den bekannten dadurch, daß es zum Zwecke der bequemeren Handhabung und Einstellung die Form und Einrichtungen eines gewöhnlichen optischen Fernrohrs aufweist. *Op.*

U. Behn und F. Kiebitz. Eine indirekte Methode zur Bestimmung der Temperatur von Bädern flüssiger Luft [4]). — Die von den Vff. angewandte Methode beruht auf der Tatsache, daß das spez. Gewicht von

---

[1]) Chem. Ind. **26**, 256—262. — [2]) Ber. Phys. Ges. 1903, S. 353—362. — [3]) Patentbl. **24**, 217. — [4]) Ann. Phys. [4] **12**, 421—429.

Mischungen von flüssigem Stickstoff und Sauerstoff von 0,791 und 1,131 variiert. Durch Messung des spez. Gewichtes flüssiger Luft kann man also ihre Temperatur gut bestimmen. Zur Ausführung der Messung bedienten sich Vff. Schwimmer aus Quarz oder mit Vorteil Schottschem Duraxglas. Durch Anschmelzen von Stielen konnten die Schwimmer auf das erforderliche spez. Gewicht gebracht werden; nach Maßgabe der Zunahme des spez. Gewichtes steigen die einzelnen in die flüssige Luft geworfenen Schwimmer nacheinander empor und es wurde dann jedesmal die Temperatur der flüssigen Luft dadurch ermittelt, daß eine der Flüssigkeit oder dem frisch entstandenen Dampf entnommene Probe mittels der Hempelschen „Kupfer“methode analysiert wurde. Auf Grund dieser Analysen wurde nun die Temperatur der flüssigen Luft mit Hilfe der von Baly [1]) angegebenen Werte ermittelt. *L.*

A. Kühn. Über den Gebrauch hochgradiger Fabrikthermometer [2]). — Hochgradige Fabrikthermometer (bis 500°) sollen nicht allein auf einer bestimmten Eintauchtiefe geaicht, sondern auch nur für diese Tiefe gebraucht werden. Thermometer aus Jenenser Verbrennungsglas können bis 580° C benutzt werden. *Op.*

H. E. Schmitz. Über die Bestimmung von spezifischen Wärmen, besonders bei niederen Temperaturen [3]). — Vf. hat eine Reihe von Bestimmungen der spez. Wärmen verschiedener Metalle ausgeführt und zwar zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und der atmosphärischen Temperatur. Vf. wendet zwei, ausführlich diskutierte, Methoden an: die Mischungs- und die Eismethode. Die letztere beruht auf folgender Tatsache: Wird ein vermittelst fl. Luft abgekühlter Gegenstand in W. getaucht, so bildet sich schnell eine Eiskruste um ihn; das Gewicht des Eises wird bestimmt. Weiterhin führt der Vf. zur Prüfung noch Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 20° und 100° aus und berechnet die Atomwärmen. Er findet als Atomwärmen für die mittleren Temperaturen von — 85° und + 60° die Werte: Zn rein: 5,47 und 6,09, Al angenähert rein: 4,66 und 5,91, Ni angenähert rein: 4,93 und 6,42, Co angenähert rein: 4,96 und 6,37, Cu rein: 5,08 und 5,95, Sn rein: 5,91 und 6,57, Blei rein: 6,06 und 6,31. *L.*

C. Dieterici. Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure und des Isopentans [4]). — Vorliegende Arbeit behandelt ausführlich Berechnung und experimentelle Bestimmung der spez. Wärmen bei konstantem Vol., die Abhängigkeit der spez. Wärme bei konstantem Vol. von der Temperatur, sowie die Bestimmung der mittleren inneren spez. Wärme. Als Versuchssubstanzen dienten Kohlensäure und Isopentan, da zur genauen Berechnung die Kenntnis der Sättigungsdrucke und -dichten erforderlich war, sowie die gesamten Isothermen der untersuchten Substanzen bekannt sein mußten. Dies ist bei den genannten Substanzen der Fall. Es gelang, völlig zuverlässige Beobachtungen zu erlangen, unter Anwendung des Bunsenschen Eiscalorimeters. *L.*

W. Kurbatow. Über Änderungen der Wärmekapazität organischer Verbindungen mit der Temperatur [5]). — Vf. hält das Schiffsche

[1]) Phil. Mag. [5] 49, 517. — [2]) Chemikerzeit. 27, 54. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 72, 177—193. — [4]) Ann. Phys. [4] 12, 154—185. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 119—125.

Gesetz, nach dem die Wärmekapazität eine lineare Funktion der Temperatur ist, nur für ein angenähertes, da die Versuche von Schiff, die dem Gesetz zu Grunde liegen, bei einem Temperaturintervall von nur 70 bis 80° angestellt worden sind. In diesem Intervall kann die Kurve eine Gerade sein und die vollständige Untersuchung vom Smp. bis zum Sdp. könnte eine Krümmung ergeben. Nachdem Vf. nachgewiesen hatte [1]), daß das Schiffsche Gesetz für Anilin nicht gelten kann, wurden weitere Versuche mit Pseudocumol und Benzoësäureäthylester angestellt, bei höheren als von Schiff angewandten Temperaturen. Vom Pseudocumol wurden zwei Fraktionen, von denen die eine bei 169,4 bis 169,9°, die andere bei 169,9 bis 170,4° siedete, untersucht. Die spez. Wärme der ersten Fraktion wurde zu 0,4756, die der zweiten zu 0,4789 gefunden. Nach Schiff müßten sie gleich sein, wir erhalten aber eine Abweichung von 0,85 Proz. Der verwendete Benzoësäureäthylester siedete bei 212,6 bis 212,9°, die spez. Wärme wurde gleich 0,4501 gefunden, nach der Schiffschen Formel berechnet ist sie 0,4598. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Kurve der Änderungen der spez. Wärme mit der Temperatur keine Gerade ist, sondern von geringer Krümmung sein muß. *Kpn.*

de Forcrand. Spezifische Wärmen, sowie Verflüchtigungs- oder Schmelzwärmen von Anilin und einigen anderen organischen Verbindungen [2]). — In der vorliegenden Arbeit stellt der Vf. eine weitere Prüfung seiner Beziehung $L + S = T . 30$ an. *Anilin*: Louguinine hat L zu 9,702 cal. bestimmt, während aus Daten des Vfs. sich für S ergibt: $S = 1{,}948$ cal. Der Quotient $L + S/T$ ergibt somit den Wert 25,50, also zu klein. Einen der Theorie mehr entsprechenden Wert erhält man durch folgende Annäherung: Für Paratoluidin ist S von Batelli und Demerliac sehr genau zu 4,270 cal. im Mittel bestimmt worden. Berechnet man hieraus S für Anilin proportional dem Molekulargewicht, so ergibt sich der Wert 3,711 cal. und der Quotient wird 29,35. Analog ergeben sich unter Benutzung von Messungen von Petterson und Demerliac für Nitrobenzol und Benzol die Quotientenwerte 25,80 und 27,57. Vgl. auch S. 28. *L.*

Carl Forch. Die spezifische Wärme der Lösungen von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln [3]). — Die spez. Wärme wurde nach der Pfaundlerschen Methode bestimmt; Vf. findet, daß das in Schwefelkohlenstoff, Toluol, Benzol und Chloroform gelöste Naphtalin eine spez. Wärme besitzt, die nur wenig größer ist, als die des festen Naphtalins (0,32 und 0,41). Nur in Äthyläther findet sich ein Wert, der dem des flüssigen Naphtalins nahekommt. *L.*

G. Kalikinski. Über die spezifischen Wärmen wässeriger Lösungen [4]). — Vf. gibt einen Überblick über die bisher untersuchten Erscheinungen der Verringerung der spez. Wärme wäss. Lsgg. Die bis jetzt erkannten Gesetzmäßigkeiten geben keinen Aufschluß darüber, ob die spez. Wärme mit dem Mol. Gew. des gelösten Stoffs zusammenhängt. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit diesem Thema; Vf. entwickelt auf

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 786. — [2]) Compt. rend. **136**, 945—948; vgl. diesen JB., S. 28. — [3]) Ann. Phys. [4] **12**, 202—210. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1215—1238.

Grund der Untersuchungen von Thomson, Marignac, Byron[1]) und Bindel[2]) folgende Formel zur Ermittelung der spez. Wärme von Lsgg.:

$$y = 1 - \frac{x}{100 + x} + C\frac{x}{100 + x} \pm z\frac{x}{100 + x}.$$

x ist der gelöste Körper in 100 ccm W., C seine spez. Wärme, z ist für Elektrolyte negativ, für Nichtelektrolyte positiv, und hängt außerdem von der Konz. in folgender Weise ab: $z = \alpha - \beta\frac{x}{100 + x}$. Vf. berechnet nach dieser Formel die spez. Wärmen aller Lsgg., deren spez. Wärmen bestimmt sind, die Resultate stimmen mit den früher bestimmten gut überein. Auf Grund seiner Berechnungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß *äquivalente Mengen der Elektrolyte die spez. Wärme des W. in verdd. Lsgg. gleich stark erniedrigen*, und je verd. eine Lsg. ist, um so stärker verringert eine äquivalente Menge des gelösten Körpers die spez. Wärme des W. Die Formel stimmt auch für schwache oder Nichtelektrolyte, wo z positiv ist, z. B. bei Zuckerlösung und konz. Essigsäure. *Kpn.*

Carl Forch. Die bei dem Lösen von Naphtalin in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende Wärmetönung[3]). — Die Lösungswärme des Naphtalins im Toluol, Benzol und Chloroform erwies sich innerhalb der gemessenen Konzentrationen bis auf $^1/_2$ Proz. als unabhängig von der Verdünnung. Der Wert für die Schmelzwärme des Naphtalins (im Mittel 35,6 g-cal.) kommt dem für die Lösungswärme in Schwefelkohlenstoff bestimmten so nahe, daß man, nach Ansicht des Vfs., die Abweichung auf Rechnung von Beobachtungsfehlern setzen darf. Danach würde sich der Vorgang des Lösens von Naphtalin in Schwefelkohlenstoff bezüglich der hierzu nötigen Wärmemenge nicht von dem Vorgange des Schmelzens unterscheiden. Bei Toluol und Benzol ist ein geringer Unterschied zwischen Schmelzwärme und Lösungswärme vorhanden, bei Chloroform und Äthyläther tritt der Unterschied noch weit deutlicher hervor. *L.*

Albert Colson. Über eine physikalische Konstante gelöster Stoffe[4]). — Da die *Verdünnungswärme einer Lösung* sich mit der Temperatur stark ändert, so müssen sich — wie bereits Berthelot[5]) gezeigt hat — je zwei Kurven verschiedener Konz., die den Zusammenhang zwischen Verdünnungswärme und Temperatur angeben, in einem Punkte schneiden. Der Vf. hat nun gezeigt, daß in gewissen Fällen sich alle Kurven der Verdünnungswärme in *einem* Punkte schneiden; dieser Punkt wird als „toter Punkt der Verdünnung" bezeichnet. Er liegt für NaCl bei etwa 52°, für $NaNO_3$ bei 116°; auch bei KNO_3 und KCl existiert er. Seine Existenz ist daran geknüpft, daß der gelöste Stoff entweder nicht dissoziiert ist, oder daß die Dissoziation durch Verdünnung keine Änderung erleidet. Wo dagegen das Lösungsmittel auf das Gelöste einwirkt (die Dissoziation ändert), da schneiden sich die Kurven der Verdünnungswärmen bei verschiedenen Temperaturen, wie

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 355. — [2]) Ann. Phys. [3] **40**, 370; JB. f. 1890, S. 206. — [3]) Ann. Phys. [4] **12**, 211—217. — [4]) Ann. chim. phys. [7] **29**, 276—288; vgl. diesen JB. unter Massenwirkung — [5]) Compt. rend. **134**, 804.

z. B. bei alkalihaltigen Kochsalzlsgg. gefunden wurde. Wenn demnach bei Lsgg. ein *einziger* toter Punkt nicht vorhanden ist, so ist zu schließen, daß das Lösungsmittel mit dem Gelösten reagiert. Dies trifft zu für die Alkalibisulfate, die durch Wasser in Sulfat und freie H_2SO_4 gespalten werden. *Kpl.*

C. L. Speyers. Über den Zusammenhang der Umwandlungswärme mit Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und Volumina [1]). — Im Gegensatz zu anderen Energieformen läßt sich „chemische" Energie experimentell nicht messen. Vf. entwickelt die Ansicht, daß analog der Faradayschen Auffassung von Elektrizität und Magnetismus, die Deutung von chemischen Prozessen nicht im Inneren des reagierenden Systems zu suchen ist, vielmehr im umgebenden Medium. Unter Benutzung von Gleichungen aus der Elektrizitätslehre stellt er den Begriff der „dielektrischen Energie" auf, und entwickelt eine Gleichung, welche die dielektrische Energie zu Vol. und D. C. in Beziehung setzt. Die abgeleitete Gleichung wird zunächst auf den Fall der Verdampfung angewendet und eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die Verdampfungswärme gefunden. Weiterhin wurde die Formel zur Berechnung von Auflösungswärmen verschiedener Stoffe in C-haltigen Lösungsmitteln angewendet, wobei die noch unbekannten D. CC. nach Drudes Methode bestimmt wurden. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen dem Vf. die Richtigkeit seiner Theorie und er hält den Beweis für erbracht, daß die Umwandlungswärme von einer Änderung in dem umgebenden Medium herrührt. *L.*

Joseph W. Richards. Die Thermochemie der elektrolytischen Dissoziationstheorie [2]). — Vf. faßt den Ionenzustand nicht als einen Zustand der freien Elemente, sondern als einen besonderen Zustand der schon vereinigten Elemente auf. Die Wärme, die bei dem Übergang des freien Elementes in den Ionenzustand frei wird, ist eine Naturkonstante des Elementes („thermochemische Konstante"). Vf. hat solche Konstanten auf Grundlage des Wertes $Hg \longrightarrow Hg^{\cdot\cdot}$ — 41000 ausgerechnet. Die Auffassung des Vfs., daß sich aus diesen Zahlen die Abscheidungsspannung der Ionen berechnen ließe, ist bekanntlich nicht richtig. Um die Unabhängigkeit der Neutralisationswärme von der Natur der Base und Säure zu erklären, die von der Dissoziationstheorie bekanntlich durch die allen Neutralisationen gemeinsame Vereinigung von $H^{\cdot}$ und OH' erklärt wird, stellt Vf. folgende Rechnung an. Vereinigt man Lsgg. von NaOH und HCl, so sinkt der osmotische Druck durch die H_2O-Bildung auf die Hälfte. Aus der Abnahme des Druckes kann man die Wärme dieses Vorganges berechnen. Faßt man nämlich den Ionenzustand als einen gasförmigen Zustand auf, so kann man sagen, das H_2O sei von dem Gasdruck, der dem osmotischen Druck der Ionen gleich war, auf den Druck gesunken, den es als Lösungsmittel hat. Vf. berechnet die Wärme, die bei Übergang des H_2O aus Gasform zur Fl. bei konstantem Vol. frei wird, zu 13700 cal. Die Übereinstimmung mit der Neutralisationswärme (13740) ist vorzüglich. Diese interessante Rechnung sagt aber nichts gegen die Auffassung der Dissoziationstheorie. Sie würde

[1]) Sill. Amer. J. 16, 61—75. — [2]) Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 4, 137—150.

nur die längst bekannte Additivität der Wärmetönung, und die ebenso bekannte Anwendbarkeit der Gasgesetze auf den gelösten Zustand beweisen. *H. D.*

M. Tommasi. Über das Gesetz der thermischen Konstanten und die Bildungswärme der Baryumverbindungen [1]). — Im Jahre 1882 hat der Vf. ein Gesetz aufgestellt, welches lautet: Ersetzt man in einer Salzlösung ein Metall durch ein anderes, so ist die hierbei auftretende Wärmetönung für jedes Metall immer die gleiche, welches auch die Natur des daran teilnehmenden Säureradikals sei. Dieses Gesetz benutzt der Vf., um mit Hilfe der kürzlich von Guntz bestimmten Oxydationswärme des Baryums (133,4 cal.) die Bildungswärmen von Baryumverbb. zu berechnen. Er findet eine gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten. *L.*

W. O. Atwater und J. F. Snell. Beschreibung und Gebrauchsverfahren eines Bombencalorimeters [2]). — Die Vff. beschreiben ausführlich ein Bombencalorimeter, dessen Prinzip sich mit dem bei der Berthelotschen Bombe angewandten deckt. Während jedoch bei der Berthelotschen Bombe der Deckel wie ein weiter Pfropfen sich dem Inneren der cylindrischen Kapsel anpaßt, ruht er hier direkt auf dem oberen Rande des Cylinders. Statt des teuren Pt-Überzuges erwies sich ein solcher aus stark vergoldetem Kupfer als sehr praktisch. Die zur Aufnahme der zu verbrennenden Substanz dienende Pt-Kapsel wurde mit Vorteil durch eine solche aus Nickel ersetzt. Vor dem Gebrauch wurde die Oberfläche der Kapsel in der Bunsenflamme oxydiert, so daß eine weitere Oxydation der Oberfl. während des Versuchs vermieden wurde. Um das Zurückbleiben der Hg in der Thermometerkapillare zu verhindern, wurde immer kurz vor der Ablesung der Hammer einer kleinen elektrischen Glocke als Klopfer in Bewegung gesetzt. Die Verbrennungswärmen wurden nach dem von Berthelot angegebenen, von Stohmann modifizierten Verfahren bestimmt. Nach mehrjährigem Gebrauch hat sich der App. als besonders praktisch erwiesen bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen von Nahrungsmitteln, tierischen Umsetzungsprodukten, Feuerungsmaterialien, sowie bei der Bestimmung von Schwefel und Phosphor in organischen Verbb. Ein Vergleich der gefundenen Werte mit denen, die das Atwater-Rosasche Respirationscalorimeter (Bestimmung der Verbrennungswärme von Alkohol) ergibt, zeigt die Genauigkeit des Verfahrens. *L.*

J. S. S. Brame und Wallace A. Cowan. Vergleichung verschiedener Calorimetertypen [3]). — Vergleicht man die Werte, welche sich durch Anwendung der verschiedenen im Gebrauch befindlichen Calorimetertypen für die Verbrennungswärme einer Substanz ergeben haben, so findet man bedeutende Abweichungen. Vff. suchen daher die Fehlergrenzen der in den verschiedenen Calorimetertypen gewonnenen Resultate zu bestimmen und die Brauchbarkeit bzw. Unbrauchbarkeit festzustellen. Es wurden Experimentaluntersuchungen angestellt an den Calorimetern nach Lewis Thompson, William Thompson, F. Fischer, Mahler, und zwar wurden als Verbrennungssubstanzen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 857—858. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 659—699. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 1230—1233.

fünf analysierte Kohlen benutzt, deren Gehalt an verbrennbarer Substanz sich allmählich steigerte. Die meisten anderen Calorimetertypen lassen sich auf die vier genannten zurückführen. Es ergab sich, daß das Mahlersche Bombencalorimeter die besten Resultate lieferte; drei Bestimmungen mit der gleichen Kohle genügten, um die nahe Übereinstimmung darzutun. Bei dem Lewis Thompson-Calorimeter ist der Fehler sehr bedeutend, nur für bituminöse Kohlen liefert es rohe Vergleichswerte, das gleiche gilt für das W. Thomsonsche. Das Fischersche Calorimeter liefert übereinstimmende Resultate für dieselbe Kohle, jedoch weichen die Werte bedeutend vom wahren Werte ab. Der einzige Einwand, der gegen das Bombencalorimeter geltend gemacht werden kann, ist sein hoher Preis. *L.*

W. Jäger und H. von Steinwehr. Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Calorimeters in elektrischen Einheiten [1]). — Die von den Vff. zur Messung des Wasserwertes des Calorimeters benutzte elektrische Methode (Erwärmung des Calorimeters durch eine bekannte elektrische Energiemenge ist, da die elektrischen Einheiten jetzt in so großer Zuverlässigkeit vorhanden sind, bequem und einwandsfrei. Um die Cylinderfläche der Bombe wurde in eng aneinander gelegten Windungen ein Konstantanband aufgewickelt, daß ein elektrischer Strom von einer oder mehreren Minuten Dauer durchfloß. Das Metallband wurde gegen das Wasser und die Bombe dadurch geschützt, daß die Cylinderfläche zunächst mit einem seidenen, mit Schellack getränkten Bande umwickelt wurde, darauf mit dem Konstantanbande. Über dieses kamen wieder mit Schellack getränkte Seidenbänder. Die erreichte Genauigkeit des Gesamtmittels, welches 11644 Wattsec./Grad betrug, schätzen die Vff. auf 1 bis 2 Prom. Der Genauigkeit der Messung wird in erster Linie durch das Thermometer eine Grenze gesetzt. Vff. sind der Ansicht, daß durch elektrische Platinthermometer oder Thermoelemente eine beträchtlich größere Genauigkeit wird erzielt werden können. *L.*

M. Berthelot. Über die Unreinheiten des komprimierten Sauerstoffs und seine Rolle bei Verbrennungen vermittelst der calorimetrischen Bombe [2]). — Bei Bestimmung mittels der calorimetrischen Bombe ist es Bedingung, daß der zur Verwendung gelangende Sauerstoff vollständig frei von verbrennbaren Substanzen ist. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, läßt der Vf. den komprimierten Sauerstoff langsam durch ein enges, rotglühendes Kupferrohr streichen, das austretende Gas wird, indem es durch eine unter Wasser befindliche Spirale hindurchgeht, abgekühlt und dann in die Bombe geleitet. Vermöge ihrer Durchlässigkeit sind Kautschukverbindungen durchaus zu vermeiden. Der verschiedene Wasserstoffgehalt von elektrolytisch hergestelltem Sauerstoff stellt eine schwerwiegende Fehlerquelle dar und der Vf. betont, daß jede calorimetrische Bestimmung als zweifelhaft angesehen werden muß, die bei Benutzung von elektrolytisch hergestelltem Sauerstoff nicht den genauen Wasserstoffgehalt angibt. *L.*

Corn. Offerhaus. Zur Kenntnis des Parrschen Verfahrens zur Bestimmung der Verbrennungswärme [3]). — Parr hatte aus Versuchen

---

[1]) Ber. Phys. Ges. 1903, S. 50—59. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **29**, 433—440. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 911—915.

mit Verbrennung von reiner Zuckerkohle einen empirischen Koëffizienten 1550 für 1 g Kohle abgeleitet und hatte gefunden, daß dieser Koëffizient auch für die von ihm damals untersuchten Kohlen brauchbar sei. Vf. sucht das Parrsche Calorimeter durch Einführung von genauen Vorschriften seiner Unsicherheit zu entkleiden, sowie anderseits die Frage zu entscheiden, ob die sich ergebende Verschiedenheit der Koeffizienten der einzelnen Substanzen zu vernachlässigen ist. Vf. ging so vor, daß er aus der Parrschen Temperatursteigerung und der gleichzeitig aus einer Berthelotschen Bombe ermittelten wirklichen Verbrennungswärme den Koëffizienten für das Parrsche Calorimeter ableitete. Vf. findet, daß der Parrsche Koëffizient 1550 zu hoch und nur bei Substanzen von sehr hoher Verbrennungswärme (Belgisches Brikett) annähernd richtig ist, augenscheinlich sind die für die einzelnen Kohlesorten bestimmten Koëffizienten Funktionen der Verbrennungswärmen. Um eine vollständige Verbrennung und möglichst konstante Temperatursteigerung zu erzielen, ist ein Zusatz von Kaliumpersulfat vorteilhaft; 1 g davon mit 0,5 g Weinsäure auf 0,5 g Kohle gibt selbst bei sehr schwer verbrennlichen Anthraciten eine gute Verbrennung. *L.*

H. Langbein. Die Bestimmung der Verbrennungswärme mit Hilfe von gebundenem Sauerstoff und die Parrsche Methode [1]). — Die Ausführungen richten sich gegen die Parrsche Methode, dieselbe wird als technisch nicht brauchbar bezeichnet. Nach Ansicht des Vfs. wäre es sehr zu bedauern, wenn man die exakte Methode der calorimetrischen Bombe durch die Parrsche Methode ersetzen wollte. *L.*

W. v. Loeben. Über F. W. Clarkes neue thermochemische Konstante [2]). — Vf. weist darauf hin, daß die Clarkesche „Konstante" keine Konstante sein kann, da die Verbrennungswärme, welche den Zähler der Formel darstellt, bei Isomerien über die Versuchsfehler hinausgehende Unterschiede zeigt, während der Nenner durch die Isomerie eine Beeinflussung nicht erfährt. Vf. kommt zu der Ansicht, daß Clarke bei seinen Schlüssen im Kreise gewandelt ist. *L.*

Julius Thomson. F. W. Clarkes „neues thermochemisches Gesetz" [3]). — Vf. greift den von Clarke aufgestellten Satz an, daß die Verbrennungswärmen der organischen Verbindungen Multipla einer gemeinschaftlichen Konstante seien und weist an der Hand der experimentellen Daten seine Ungültigkeit nach. Ebenso zeigt er, daß die Clarkesche empirische Grundformel, um das Anwendungsgebiet zu erweitern, oft willkürlich geändert wurde. Vf. bezeichnet das neue thermochemische Gesetz als völlig hypothetisch und wertlos. *L.*

Erwin Voit. Die Berechnung der Verbrennungswärme mittels der Elementarzusammensetzung [4]). — Die zur völligen Oxydation einer Substanz nötige Sauerstoffmenge läßt sich aus der Formel ableiten: $100\,O = 8\,(h/1{,}01 + c/3{,}0 + s/5{,}30) - o$, worin h, c, s, o, den H-, C-, S- und O-Gehalt von 100 g Substanz und O die zur gänzlichen Verbrennung von 1 g Substanz nötige Sauerstoffmenge („Sauerstoffkapazität" der Substanz) bedeuten. Versteht man unter Cal. die Verbrennungs-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 1075—1077. — [2]) Daselbst 34, 174—179. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 43, 487—493. — [4]) Zeitschr. Biol. 44, 345—361; Chem. Centr. 74, I, 894.

wärme von 1 g Substanz, so zeigt sich, daß der Ausdruck Cal. / O = K (Brennwert des Sauerstoffs) innerhalb der einzelnen Gruppen organischer Verbb. ziemlich gleich bleibt. So ist K in der ganzen Reihe der einbasischen gesättigten Fettsäuren auf gleichen (flüssigen) Aggregatzustand bezogen, identisch (etwa 3274 cal.). Bei den Kohlehydraten beträgt *K* für Xylose 3511, für Glucose 3508, für Maltose 3520, für Stärke 3530 g Cal., ebenso scheint der Wert von *K* für die Gruppe der Eiweißstoffe konstant zu sein. Bei Substanzgemischen läßt sich *K* berechnen, wenn die Bestandteile derselben nach ihrer Elementarzus. (bzw. Sauerstoffkapazität) und nach ihrer Gruppenzugehörigkeit bekannt sind. *L.*

P. Lemoult. Verbrennungswärmen organischer Verbindungen betrachtet als additive Eigenschaften. Kohlenwasserstoffe [1]). — Die molekularen Verbrennungswärmen lassen sich durch Summierung der „Elementarverbrennungswärmen" berechnen. Die verschiedenen Vorschläge, Berechnungen dieser Art durchzuführen, beruhen auf der Annahme eines bestimmten Betrages für das isoliert gedachte Kohlenstoffatom, eines analogen Wertes für das isoliert gedachte Wasserstoffatom und drei den einfachen, doppelten oder dreifachen Bindungen entsprechenden Werten. Vf. gibt eine ausführliche Übersicht zwischen den berechneten und den von Berthelot experimentell bestimmten Verbrennungswärmen organischer Verbindungen und findet eine genügende Übereinstimmung. *Kohlenwasserstoffe.* Die gesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten die Gruppen *c–c* und *c–H*. Jede Gruppe *c–c* gibt zur Verbrennungswärme einen Zuwachs von 51 cal., jede Gruppe *c–H* einen Zuwachs von 53 cal. Die molekulare Verbrennungswärme $[Q_s]_n$ eines gesättigten Kohlenwasserstoffs wird dargestellt durch die Formel: $[Q_s]_n = 157\,n + 55$, wobei *n* die Anzahl der Kohlenstoffatome bedeutet. Bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird für die diesen Verbindungen eigentümliche Gruppe *c=c* der Wert 130 cal. angenommen, für die den Kohlenwasserstoffen mit dreifacher Bindung eigentümliche Gruppe *c≡c* der Wert 210 cal. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen erhält man einen mit den experimentellen Daten besser übereinstimmenden Wert, wenn man statt der Kekuléschen Konstitutionsformel die Ladenburgsche anwendet. Die diesbezügliche Gleichung lautet: $[Q_{Ar}]_n = 115{,}75\,n + 82{,}5$. *L.*

P. Lemoult. Die Verbrennungswärmen der organischen Verbindungen betrachtet als additive Eigenschaften. Alkohole und Phenole, Äther, Aldehyde und Ketone [2]). — *Hydroxylverb.* Bei den primären und sekundären Alkoholen bewirkt die Gruppe C–OH eine Steigerung von 8 cal., bei den tertiären Alkoholen, Phenolen, Naphtolen einen Zuschuß von 2 cal., bei den primären und sekundären Alkoholen kann man auch die Rechnung wie gewöhnlich durchführen und dann 12 cal. abziehen. *Äther* von der Formel $C^pH^{2p+1}–O–C^{p'}H^{2p'+1}$, der Wert für die Verbrennungswärme wird dargestellt durch $C = 157\,n + 22$ unter der Bedingung, daß $n = p + p'$ ist. Für die Aldehyde und Ketone lautet die entsprechende Gleichung $C = 157\,n - 39$ und $C = 157\,n - 45$. *L.*

[1]) Compt. rend. **136**, 895—898. — [2]) Daselbst **137**, 515—517.

P. Lemoult. Über die Verbrennungswärme der organischen Säuren, ihre Anhydride und Ester [1]). — *Säuren.* Die elementare Gruppe OH — c:O bewirkt eine Abnahme der Verbrennungswärme um 2 cal. Der Wert der Verbrennungswärmen für die ein- und zweibasischen Säuren ist gegeben durch die Gleichungen: $C_1 = 157\,n - 106$, $C_2 = 157\,n - 212$. *Säureanhydride*: Die diesen Verbb. eigentümliche Gruppe O:c_3.O.c_3:O hat den Wert + 12 cal., bei den unges. Verbb. sind vom Resultat zweimal 12 cal. abzuziehen. Die den *Estern* eigentümliche Gruppe O:c_3.O.c besitzt den Wert + 12 cal. Die Verbrennungswärme ist hier gegeben durch die Gl. $C = 157\,n - 90$. Für die *inneren Anhydride der Oxysäuren* kommt die gleiche Berechnung in Anwendung. *L.*

P. Lemoult. Eine neue Methode zur Berechnung der Verbrennungswärmen und einige Schlußfolgerungen [2]). — Vf. faßt die früher von ihm aufgestellten Formeln zur Berechnung der Verbrennungswärmen (z) zu einer einzigen zusammen und diskutiert dieselbe. Die Formel lautet $z = f(C^x H^y O^p) = 102\,x + 55/2\,y - \Sigma p\,\varphi + K$. Die wichtigsten K- und φ-Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt: Gesättigte Kohlenwasserstoffe $K_1 = 0$; für Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung $K_2 = 28$ cal., mit dreifacher Bindung $K_3 = 57$ cal. Für primäre und sekundäre Alkohole $\varphi = 45$ cal.; tertiäre Alkohole $\varphi = 51$ cal.; Aldehyde $\varphi = 39$ cal.; Ketone $\varphi = 45$ cal.; Säuren 106/2 cal. Die in der Formel enthaltenen Faktoren 102 und 55/2 sind der Ausdruck für die Gesetze der Homologie und Isomerie. *L.*

W. Subow. Bestimmung der Verbrennungswärmen einiger Alkohole der Fettreihe und eines Ketons [3]). — Die Versuche bilden die Fortsetzung der vom Vf. in diesem Journal [4]) veröffentlichten Mitteilungen. Die mol. Verbrennungswärmen bei konstantem Vol. sind folgende:

Pinakolinalkohol	946,3	Allylmethyl-n-butylcarbinol	1376,3
Methyldiäthylcarbinol	934,6	Allylmethyl-tertiär-butylcarbinol	1374,4
Triäthylcarbinol	1088,7	Allyldipropylcarbinol	1530,5
Methyldipropylcarbinol	1242,7	Allylmethylhexylcarbinol	1680,3
Äthyldimethylcarbinol	894,1	Diallylcarbinol	1037,3
Äthyldipropylcarbinol	1397,6	Diallylmethylcarbinol	1191,0
Allylmethyläthylcarbinol	1059,0	Diallylpropylcarbinol	1484,7
Allylmethylpropylcarbinol	1212,0	Methyläthylketoxim	652,3
Allyläthylcarbinol	1217,2		

Die Verbrennungswärmen der Fettkörper sind ein wenig größer, als die der cyklischen Verbb. von gleicher Formel. *Kpn.*

Marcel Delépine. Bildungswärmen einiger sulfurierter und azotierter Verbindungen [5]). — Die Untersuchung wurde mittels der Berthelotschen Bombe ausgeführt und die Bildungswärme nach folgender Verbrennungsformel berechnet: $C^n H^m Az^p S^q + (2\,n + m/2 + 3\,q) O = n . CO^2{}_{(Gas)} + (m/2 - q) H_2O_{fl.} + p\,Az_{(Gas)} + q\,H_2SO_{4\,(gelöst)}$. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. *L.*

J. Constam und John White. Physikalisch-chemische Untersuchungen in den Pyridinreihen [6]). — Die Vff., welche besondere Sorg-

---

[1]) Compt. rend. **137**, 656—658. — [2]) Daselbst, S. 979—982. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 815—824. — [4]) Daselbst **30**, 926; **33**, 708. — [5]) Compt. rend. **136**, 451—453. — [6]) Amer. Chem. J. **29**, 1—49.

falt auf die Reinheit der angewandten Präparate verwandten, haben die Verbrennungswärmen von Pyridin sowie seiner Derivate in der Mahlerschen Bombe bestimmt; für Pyridin ergab sich der Wert 659,2 cal., für Lutidin 968,9 cal., während der Mittelwert für die drei Picoline zu 815,2 cal. besimmt wurde. Die regelmäßige Zunahme der Verbrennungswärmen für jedes CH_2 beträgt 156 cal. Als allgemeine Formel zur Berechnung der Bildungswärme wird die Gl. aufgestellt: $C_n H_{2n-5} N = -51,7$ cal. $+ n\, 7$ cal. Weiterhin wurden die entsprechenden Verdampfungswärmen H bestimmt, sowie die molekulare Siedepunktserhöhung K berechnet auf Grund der Gl. $K = 0,92\, T^2/H$, wo T Sdp. des reinen Lösungsmittels in abs. Zählung bedeutet. Die gefundenen K-Werte sind für Pyridin 28,4, für α-Picolin 34,6, für β-Picolin 35,8. Die Trouton-Schiffsche Regel $M.H/T = Const.$ bewährte sich ebenfalls gut für die Pyridinreihe. Die Versuche wurden sodann ausgedehnt auf die Bestimmung der molekularen Neutralisationswärmen. Letztere sind für Pyridin 4776,2 cal., für α-Picolin 5979,6 cal., für β-Picolin 5689,8 cal. Schließlich wurden noch zur Bestimmung der Affinitätskonstanten Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt, die Affinitäten von Pyridin und die Picoline sind ungefähr von derselben Ordnung wie die von p-Toluidin. *L.*

Spektralanalyse. Brechung. Absorption.

E. Pringsheim. Über die Strahlungsgesetze [1]). — Vf. bespricht in diesem vor der chemischen Gesellschaft zu Breslau gehaltenen Vortrage zunächst das Kirchhoffsche Gesetz und den Begriff des absolut schwarzen Körpers, ferner die experimentellen Arbeiten zur Verifizierung des letzteren, welche hauptsächlich Lummer und ihm zu verdanken ist. Auf diese Weise gelang die Bestätigung des Stefanschen Gesetzes von der Proportionalität der Strahlung und der vierten Potenz der absoluten Temperatur und die Zerlegung der Gesamtstrahlung in die der einzelnen Wellenlängen, welche ebenfalls sich als bekannte Funktionen der Temperatur darstellen lassen. Man erhält so eine Anzahl unabhängiger Methoden zur Bestimmung der absoluten Temperatur, welche zu völlig übereinstimmenden Werten geführt haben. Ferner kann man aus der Lichtemission auch nicht absolut schwarzer Körper, also gewöhnlicher Glühkörper, Rückschlüsse auf ihre Temperatur ziehen. *O. S.*

C. Camichel. Über die photographische Spektrophotometrie [2]). — Die Intensität der Belichtung eines photographischen Negativs wird folgendermaßen gemessen: Von einer Lichtquelle (Nernstlampe) wird auf die zu untersuchende Stelle des entwickelten Negativs mit einer Linse ein reelles Bild, und von diesem wiederum ein reelles Bild auf eine Thermosäule geworfen, welche mit einem Galvanometer verbunden ist. Auf diese Weise fand Vf., daß die im Handel erhältlichen guten AgBr-Gelatineplatten vollständig gleichmäßig sind, ferner, daß die Intensität der Belichtung keineswegs der Expositionsdauer proportional ist. Die Genauigkeit der Messung hängt von der Lichtstärke ab. *O. S.*

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 716—718; vgl. diesen JB., S. 78. — [2]) Compt. rend. 137, 184—186.

Ernst Beckmann. Neues Handspektroskop für Chemiker [1]). — Die Beleuchtung der Skala erfolgt nicht durch die zu analysierende Flamme, sondern durch eine 3,5 Volt-Glühlampe. An Stelle des sonst benutzten Auszuges zur Einstellung für Kurz- und Weitsichtige dient eine Linsenscheibe nach Martens. Die Vorzüge des neuen Apparates sind Bequemlichkeit und Genauigkeit. *O. S.*

Werner v. Bolton. Über elektrodisches Leuchten und eine neue spektroskopische Methode [2]). — Taucht man in eine Lsg. von H_2SO_4, die eine Cu-Spirale als Kathode enthält, einen mit dem positiven Pol einer 110 Volt-Leitung verbundenen Kohlestab, so überzieht sich dieser mit einem gelbglühenden Mantel und seine Oberfläche erhält eine glänzende Politur. Vertauscht man den Kohlestab mit einem Metallstab, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, doch wird die Oberfläche stark angegriffen. Taucht man jedoch den Metallstab als Kathode in die Lsg., so erhält man ein intensives Leuchten in einer für jedes Metall charakteristischen Farbe, welche im Spektroskop die spezifischen Linien des Metalls gibt. Dieselbe Erscheinung erhält man, wenn die Lösung Metallionen enthält und diese an einer Platinkathode entladen werden. Die Methode eignet sich daher zur analytischen Untersuchung von Lösungen; sie steht an Empfindlichkeit keiner anderen nach. Bei der praktischen Ausführung ist zu beachten, daß zur Verhütung einer Knallgasexplosion Anoden- und Kathodenraum getrennt und die ganze Zelle gekühlt werden muß. Zu Demonstrationszwecken wird vom Vf. die sogenannte „elektrolytische Farbenharmonika" empfohlen. Dieselbe besteht aus mehreren nebeneinander gestellten, mit verschiedenen Metallsalzlsgg. gefüllten Reagenzgläsern, in denen die Leuchterscheinung hervorgerufen werden kann. Die Ursache des Leuchtens besteht wahrscheinlich in der raschen und heftigen Entladung von *Metallionen. O. S.*

W. N. Hartley. Emission und Absorption von Strahlen meßbarer Wellenlänge [3]). — Nach einer kurzen historischen Übersicht über die Entdeckung der chemischen Wirkung der einzelnen Strahlenarten entwickelt Vf. eingehend unsere Kenntnis der Absorptionsspektren, d. h. des Absorptionsvermögens der Körper für einzelne Wellenlängen, im ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Gebiete. Der Einfluß organischer Radikale wird eingehend diskutiert, besonders das Verhalten der Alkaloide. Ferner werden die Emissionsspektren der Elemente und ihre Einteilung in Serien besprochen, ihr Zusammenhang mit dem periodischen System und die Flammenspektren bei hohen Temperaturen. Zum Schluß werden die elementare Natur des Radiums und die merkwürdigen Eigenschaften seiner Strahlen gestreift. *O. S.*

P. Lenard. Über den elektrischen Bogen und die Spektren der Metalle [4]). — Die Linien der Emissionsspektren der Metalle lassen sich nach Balmer und Kayser und Runge in Serien ordnen. Nach Lorenz und Zeeman wird jede Serie von einem und demselben schwingungsfähigen System im Atome emittiert. Vf. wirft die Frage auf, ob jedes Atom gleichzeitig alle Serien seines Spektrums emittiere und entscheidet sie *negativ*. Der elektrische Bogen besteht aus zwei

[1]) Ber. 36, 1984—1987. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 767—769, 913—922. — [3]) Chem. News 88, 141—145, 151—157. — [4]) Ann. Phys. [4] 11, 636—650.

selbständigen Flammen, die sich gegenseitig berühren und durchwachsen. Betrachtet man ihn durch ein Objektivspektroskop, d. h. ein Spektroskop ohne Spalt mit starker Dispersion, welches ein verkleinertes, reelles Linsenbild des Bogens entwirft, so sieht man so viele Bilder des Bogens, als Serien in seiner Emission vorhanden sind. Die einzelnen Flammen bestehen aus einer Anzahl von sich umhüllenden Lichtkegeln, von denen jeder das Spektrum einer Serie liefert, und zwar ist die Flamme der Hauptserie die größte u. s. w. Der Kern der Flamme ist frei von der Lichtemission des Metalls. Die Hohlflammen der Metallserien können auch ohne spektrale Zerlegung gesehen werden, wenn man den Bogen durch geeignete absorbierende Medien betrachtet, z. B. die Li-Flamme durch die Kombination einer $FeCl_3$ und Indigolsg. Beim Na beobachtet Vf. eine bisher unbekannte dritte Nebenreihe. Zur Erklärung dieser Erscheinung ist es nicht notwendig, eine Spaltung des Atoms in getrennte Teile anzunehmen, welche die einzelnen Serien aussenden; es genügt die Annahme, daß jedes Atom im Bogen so viele verschiedene Zustände annimmt, als im Spektrum Serien sind. *O. S.*

H. Konen und A. Hagenbach. Linienspektrum des Natriums [1]). — Vff. bestätigen die von Lenard [2]) gemachte Entdeckung von neuen Linien des Na-Spektrums. Sie konnten dieselbe nur im elektrischen Bogen, nie aber im Funkenspektrum oder in der Gebläseflamme mit geschmolzenem Na_2CO_3 erkennen. Die Linien waren unter allen Umständen sehr lichtschwach und stimmten mit den von Lenard beobachteten überein. Sie können in eine Serie zusammengefaßt werden, welche einen Vergleich mit den Spektren der Heliumgruppe nahe legen. *O. S.*

H. Konen und A. Hagenbach. Über die Linienspektren der Alkalien [3]). — Die Vff. hatten in Übereinstimmung mit Lenard (vgl. die vorstehend. Referate) eine Reihe neuer Linien im Spektrum des Na beobachtet. Sie dehnen ihre Untersuchungen auf die anderen Alkalien aus und zwar beim K und Cs mit negativem, beim Li und Rb mit positivem Erfolge. Die neuen Linien des Li sind nur im Bogen und in der Gebläseflamme, aber nicht im Funkenspektrum zu sehen. Sie begleiten jede Linie der ersten Nebenserie, ihre geringe Schärfe verhindert jedoch eine genaue Bestimmung der Wellenlänge. Auch beim Rb wurde eine Reihe neuer Linien beobachtet, deren Wellenlänge zwischen 560 und 510 $\mu\mu$ liegt. *O. S.*

Walter Ritz. Zur Theorie der Serienspektren [4]). — Nach der empirischen Formel von Balmer [5]) werden die Linien des Wasserstoffspektrums mit großer Genauigkeit dargestellt durch die Gleichung:

$$\frac{10^8}{\lambda} = 109\,675{,}0\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2}\right)$$

in welcher λ die Wellenlänge in Angströmeinheiten (10^{-8} cm) und m die Reihe der ganzen Zahlen darstellen kann. Dieselbe steht im Widerspruch mit den nach der Elastizitätstheorie für Schwingungsprobleme geltenden Differentialgleichungen. Vf. gibt eine theoretische Ableitung

---

[1]) Physik. Zeitschr. 4, 592—594. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Physik. Zeitschr. 4, 801—804. — [4]) Ann. Phys. [4] 12, 264—310; Physik. Zeitschr. 4, 406. — [5]) Ann. Phys. [3] 25, 80; JB. f. 1885, S. 319.

dieser Gleichung auf Grund der Annahme, daß die Linienspektren ihren Ursprung den Eigenschwingungen zweidimensionaler Gebilde verdanken, auf Grund des Gesetzes der kleinsten Aktion. Die Theorie erlaubt auch die Ausdehnung der Wasserstoffformel auf die Elemente He, Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, O, Mg, Cu, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Th. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist sehr befriedigend. *O. S.*

Walter Ritz. Über das Spektrum des Kaliums [1]). — Kayser und Runge [2]) hatten eine Anomalie im Spektrum des Kaliums beobachtet, da sie ein von ihnen im voraus berechnetes Linienpaar nicht auffinden konnten. Vf. gibt eine Neuberechnung dieses Linienpaares nach der von ihm entwickelten Formel [3]). — Es gelingt ihm, dasselbe mit Hilfe einer starken Lichtquelle auch tatsächlich in vorzüglicher Übereinstimmung mit seiner Theorie zu finden. *O. S.*

J. Hartmann und G. Eberhard. Über das Auftreten von Funkenlinien im Bogenspektrum [4]). — In Übereinstimmung mit Konen [5]) fanden die Vff., daß das Spektrum des Lichtbogens, welches zwischen zwei Metallstäben unter Wasser sich bildete, Linien enthielt, welche man als charakteristisch für das Funkenspektrum betrachtet hatte. Die Erscheinung zeigte sich deutlich bei Si, Mg, Zn, Cd, schwach bei Al, jedoch nicht bei C. Die Vermutung, daß die im Wasser herabgesetzte Temperatur der Elektroden die Ursache dieser Erscheinung sei, bestätigte sich nicht, da die Kühlung der Elektroden mit flüssiger Luft keine Veränderung hervorrief. Jedoch zeigte sich, daß eine Atmosphäre von H bei einer Reihe von Metallen die Verwandlung des Bogenspektrums in das Funkenspektrum verursachte. Demnach würde das bei der Elektrolyse frei werdende H diese Erscheinung unter Wasser hervorrufen. *O. S.*

J. Hartmann. Über einen neuen Zusammenhang zwischen Bogen- und Funkenspektrum [6]). — Es gelingt auch ohne Änderung des Dielektrikums, im Bogenspektrum des Mg die für das Funkenspektrum charakteristische Linie $\lambda = 4481$ zu erhalten, wenn man nach Liveing und Dewar [7]) den Bogen nicht zwischen mit Mg imprägnierten Kohleelektroden, sondern zwischen reinen Mg-Stäben brennen läßt, und zwar ist diese Linie um so deutlicher, je kleiner die Stromstärke bei konstanter Spannung (120 Volt) ist. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man annehmen, daß die Linie $\lambda = 4481$ durch Schwingungen elektrisch stark geladener Teilchen entsteht. Bei größeren Stromstärken findet eine stärkere Verdampfung statt, so daß die Ladung der einzelnen schwingenden Teilchen geringer wird. Mit dieser Theorie stehen auch die Ergebnisse früherer Forscher im Einklang, ferner das vom Vf. festgestellte Wachsen der Intensität der Funkenlinie mit abnehmender Spannung und konstanter Stromstärke. Dieselben Erscheinungen treten bei den Spektren des Bi und Pt auf. Die Linien eines Spektrums sind demnach nicht nur abhängig von der Temperatur, sondern auch von dem umgebenden Medium und dem elektrischen Zustande; diese Tatsache hat große Bedeutung für die Astrophysik und die Beurteilung der Sternspektren. *O. S.*

---

[1]) Ann. Phys. [4] 12, 444—446. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1890; JB. f. 1890, S. 398. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 40—42. — [5]) Ann. Phys. [4] 9, 742. — [6]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 234—244. — [7]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 241; JB. f. 1888, S. 436.

A. Fowler und Howard Pain. Die Spektra der Metallbogen im luftverdünnten Raum [1]). — Es werden die Emissionsspektren des elektrischen Bogens bei Anwendung verschiedener Metallelektroden in einer ausgepumpten Glaskugel bei einem Druck von 1 bis 2 mm Hg untersucht. Die angewendeten Metalle waren Hg, Zn, Cd, Fe. Bei allen zeigte sich außer den für sie charakteristischen Linien das Wasserstoffspektrum. Dasselbe rührt wahrscheinlich von okkludiertem H her, der bei der großen Verdünnung aus den Elektroden herausströmt. *O. S.*

Hugh Ramage. Abnorme Veränderungen in einigen Linien des Lithiumspektrums [2]). — Vf. hat das Spektrum des Lithiums in der Knallgasflamme nach der von ihm früher [3]) benutzten Methode gemessen und einige Abweichungen mit dem von Kayser und Runge gemessenen Bogenspektrum gefunden. Doch zeigen sich diese Differenzen nur in den Linien der Nebenserien. *O. S.*

A. Fowler. Über eine neue Serie von Linien im Spektrum des Magnesiums [4]). — Vf. hat im Spektrum des Magnesiums eine Reihe unbekannter Linien beobachtet, die allerdings lichtschwach, aber im elektrischen Flammenbogen zwischen Hg-Polen deutlich sichtbar sind. Sie besitzen die Wellenlängen (in Luft): 4511,1, 4251,0, 4106,8 und 4018,3 Angströmeinheiten. Sie bilden gleich den von Rydberg [5]) beobachteten Linien eine Serie, welche durch eine analoge Gleichung dargestellt werden kann. Möglicherweise besitzt das Spektrum des Mg noch mehrere solcher Nebenserien. *O. S.*

A. Berberich. Zur Geschichte der Calciumlinien im Sonnenspektrum und in Sternspektren [6]). — Vf. gibt eine historische Übersicht über die Arbeiten von Deslandres, Hale, Julius, Humphrey und Kohler, Huggins, Trowbridge. *O. S.*

John Trowbridge. Über die gasige Konstitution der H- und K-Linien des Sonnenspektrums, zugleich eine Diskussion über die Umkehrung von Gaslinien [7]). — Bei starken Entladungen in Geißlerschen Röhren hatte Vf. Linien von der Wellenlänge 3968 und 3933 beobachtet, welche er zunächst für Calciumlinien hielt. Da sie aber auch in Röhren aus reinem Quarz auftreten, so müssen sie durch das Vorhandensein eines Gases, und zwar des Sauerstoffs, erklärt werden. Dieselben Linien bzw. ihre Umkehrung finden sich im Sonnenspektrum; wahrscheinlich verdanken sie auch dort ihr Auftreten dem Vorhandensein von glühendem O. Vf. stellt zum Vergleich die Photographien der Spektren von Sonne, von Ca, und dem im Quarzglas erhaltenen zusammen. *O. S.*

P. Hermesdorf. Über Messungen im Bandenspektrum des Stickstoffs [8]). — Vf. hat einen Teil des Bandenspektrums des Stickstoffs untersucht und zwar das Stück, welches von Deslandres [9]) als die zweite Gruppe bezeichnet wird, zwischen 0,5 und 0,3 μ. Das Spektrum wurde mit einem großen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius photographiert und die Wellenlänge der einzelnen Linien durch Ver-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 253—257. — [2]) Daselbst **71**, 464—471. — [3]) Daselbst **70**, 303. — [4]) Daselbst **71**, 419—420. — [5]) Öfversigt af K. Vet. Akad. Forhandl. Stockholm 1893. — [6]) Naturw. Rundsch. **18**, 401—402. — [7]) Sill. Amer. J. **14**, 243—248. — [8]) Ann. Phys. [4] **11**, 161—169. — [9]) Vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

gleich mit einem auf dieselbe Platte photographierten Bogenspektrum des Eisens bestimmt. Die gefundenen Werte ergaben, daß die drei für Bandenspektren von Deslandres aufgestellten Gesetze nur annäherungsweise, aber nicht streng gültig sind. *O. S.*

H. Deslandres. Die Einfachheit der Spektren des Kathodenlichtes von stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Gasen [1]). — Vf. hat die Spektren des Kathodenlichtes von CO, CO_2 und C_2H_2 untersucht. Dieselben sind Bandenspektren und gehorchen den früher vom Vf. aufgestellten Gesetzen. Charakteristisch ist, daß sie nur aus einer einzigen Serie bestehen, während dieselben Gase im Anodenraum Spektren mit mehreren Serien liefern. Ganz derselbe Unterschied zwischen Anoden- und Kathodenlicht zeigt sich beim Stickstoff. Es ist daher vielleicht die Hypothese gerechtfertigt, daß die Molekeln der Gase an der Kathode in ihre Atome zerlegt werden. *O. S.*

E. C. C. Baly. Die Spektra von Neon, Krypton und Xenon [2]). — Das Leuchten der Gase, die unter vermindertem Druck standen, wurde durch die Entladung eines starken Induktionsstromes hervorgerufen. Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung der Elektroden verwendet. Bemerkenswert ist, daß Al-Elektroden sich rasch verflüchtigen, wenn die Gase ganz rein sind. Die Spektra wurden durch ein Rowlandsches Konkavgitter photographiert. Die Unsicherheit betrug weniger als $\pm$ 0,03 Angströmeinheiten. Die Spektra bestehen aus hellen Linien und sind in jedem Falle absolut charakteristisch. Krypton und Xenon geben zwei Spektra, Neon nur eines. Die Wellenlängen und Intensitäten der Linien sind in Tabellen angegeben. *O. S.*

H. Rubens. Die optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle [3]). — Es ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß die optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle vom Standpunkte der Maxwellschen Theorie aus einen scharfen Gegensatz bilden. Die durch die Maxwellsche Theorie geforderten Beziehungen, welche die Durchlässigkeit sowie das Reflexionsvermögen der Metalle im sichtbaren Gebiet betreffen, sind nicht erfüllt. Das Ergebnis der hier angestellten Versuche ist, daß diese Widersprüche sich lösen, wenn man zu längeren Wellen, d. h. zum ultraroten Spektrum übergeht. Die Maxwellsche Theorie stellt die Optik der Metalle im Gebiete längerer Wellen vollkommen dar. Infolge der experimentellen Schwierigkeiten, Metalle in hinreichend dünnen Schichten von gleichmäßiger Dicke herzustellen, wurde das Reflexionsvermögen der Metalle für lange Wellen bestimmt. Aus den dargestellten Kurven ist das Resultat zu entnehmen, daß alle Metalle und Legierungen für unendlich lange Wellen die auffallende Strahlung vollkommen ungeschwächt zurückwerfen. Ferner ergibt sich, daß bei den Metallen die molekularen Eigenschwingungen, welche ja die Maxwellsche Theorie in ihrer ursprünglichen Form nicht berücksichtigt, bereits bei einer Wellenlänge $\lambda = 4\,\mu$ keine Rolle mehr spielen. *L.*

William Ackroyd. Die Farbe der Jodide [4]). — Vf. hatte früher das Gesetz aufgestellt [5]), daß die Farbe homologer Verbindungen $A_x B_y$

[1]) Compt. rend. **137**, 457—463. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 84—87. — [3]) Physik. Zeitschr. **4**, 727—733. — [4]) Chem. News **88**, 217. — [5]) Daselbst **67**, 27; JB. f. 1893, S. 163.

um so dunkler ist, je größer das Atomgewicht von *B* ist. Von den 54 bekannten anorganischen Jodiden stimmen nur drei nicht mit dieser Regel überein. Dasselbe ergibt der Vergleich verschiedener Halogenverbindungen desselben Metalles, z. B. von As. Daher hat die Annahme Armstrongs, daß die Farbe einer Verbindung durch ihre „chinonoide“ Struktur bedingt wird, für anorganische Körper keine Bedeutung. *O. S.*

P. Vaillant. Spektrophotometrische Untersuchung einiger Elektrolyte in Lösung[1]). — Es fehlte bisher noch der exakte quantitative Nachweis dafür, daß die *Färbung der Ionen* unabhängig ist von der der nicht dissoziierten Molekel. Dieser Nachweis bildet den Gegenstand der vorliegenden sehr umfangreichen Untersuchung. Der Vf. hat die Absorptionen der Lösungen mit dem Spektrophotometer Gouy gemessen und zwar stets für eine Anzahl ganz bestimmter Wellenlängen. Bei den Permanganaten von K, Ba und Zn wurde gefunden, daß sehr verdünnte Lsgg. identische Absorption zeigen; die Resultate mit konz. Lsgg. waren hier nicht ganz eindeutig; dagegen waren gute Versuchsobjekte die Cu- und Co-Salze; von ersteren kamen zur Untersuchung Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat und Acetat, von letzteren nur Nitrat und Chlorid. Bei allen diesen Verbb. wurden nicht nur wäss. Lsgg. sehr verschiedener Konz., sondern auch Lsgg. in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Methyl-, Äthylalkohol, Glycerin), sowie in gemischten Lösungsmitteln untersucht. Die Feststellung des Dissoziationsgrades erfolgte durch Leitfähigkeitsmessungen. — Folgendes sind die Hauptresultate der Untersuchung: Das Ion hat eine Eigenfarbe, die unabhängig ist von der Farbe der erzeugenden Moll. und der fremden Moll. in der Lsg. — Zusatz eines ungefärbten Elektrolyten zu einem gefärbten ändert die Farbe des letzteren, indem nicht nur der Ionisations-, sondern auch der Hydratationszustand beeinflußt wird; beide Wirkungen sind voneinander unabhängig, doch ist die erstere mehr durch die Masse, die letztere mehr durch die Natur des Fremdelektrolyten bedingt. — In reinen organischen Lösungsmitteln befindet sich das gelöste Mol. in einem bestimmten Hydratationszustande, der im allgemeinen niedriger ist als in wäss. Lsgg. Das organische Lösungsmittel spielt dem Elektrolyten gegenüber die Rolle eines Entwässerungsmittels. *Kpl.*

A. Pflüger. Über die Farbe der Ionen[2]). — Zur quantitativen Nachprüfung des Ostwaldschen Satzes: „Die Spektra der verd. Lsgg. verschiedener Salze mit dem gleichen farbigen Ion sind identisch“, hat der Vf. mit der Rubenschen Thermosäule die Absorption sehr verd. *Permanganatlsgg.* und *p-Rosanilinsalzlsgg.* für eine bestimmte Wellenlänge bestimmt. In einer Verd. von 1 Gr.-Äq. auf 5000 l absorbierten die *Permanganate von Ba, Cd, Cu, K, Li, Co, Zn, NH_4, Al, Mg* und *Ni* alle den gleichen Prozentsatz des auffallenden Lichtes, doch auch $^1/_5$ n Lsgg. der Permanganate von Na, K und Ba zeigten die gleiche prozentische Absorption, woraus folgt, daß die Absorption des Ions MnO_4' im Molekularverbande ebenso groß ist, wie im freien Zustande. Ganz analoge Resultate wie bei den Permanganaten wurden bei sehr verd.

[1]) Ann. chim. phys. [7] 28, 213—279. — [2]) Ann. Phys. [4] 12, 430—438.

Lsgg. verschiedener *p-Rosanilinsalze* gefunden, während Ostwald[1]) hier bei verschiedenen Salzen Unterschiede in der Intensität der Absorptionsstreifen festgestellt hatte. Ostwalds Resultate sind wahrscheinlich durch die Lichtempfindlichkeit der p-Rosanilinsalzlsgg. zu erklären, deren Absorption bisweilen sich in 10 Min. um 10 Proz. änderte. *Kpl.*

E. Müller. Über die Lichtabsorption wässeriger Lösungen von Kupfer- und Nickelsalzen[2]). — Nach v. Beer[3]) ist der *Extinktionskoëffizient* einer absorbierenden Lösung proportional ihrer Konzentration. Nach Knoblauch[4]) ist dies in solchen Lösungen, die ein gefärbtes Ion enthalten, nur in großen Verdünnungen der Fall, und zwar ist dann der molekulare Extinktionskoëffizient unabhängig von der Natur des andern Ions. Vf. nimmt eine quantitative Prüfung dieser Theorien an Lsgg. von Cu- und Ni-Salzen vor. Zur Messung diente ein von Martens konstruiertes Colorimeter, als Lichtquelle eine Nernstlampe. Die Erfahrung ergab eine völlige Bestätigung der Knoblauch-Ostwaldschen Theorie für die Abweichungen vom Beerschen Gesetz; auch der Einfluß der Temperatur auf die Farbe und das Absorptionsvermögen ließ sich durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation erklären. *O. S.*

F. Grünbaum. Absorptionsmessungen an wässerigen Farbstofflösungen[5]). — Vf. hat mit dem von Martens und ihm[6]) verbesserten Königschen Spektralphotometer die Absorption von Licht verschiedener Wellenlängen in wässerigen Lösungen von $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 und Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure gemessen. Bezeichnet man mit E den Extinktionskoëffizienten der Lösung, d. h. diejenige Schichtdicke, welche das hindurchgehende Licht auf den zehnten Teil schwächt, und mit E_0 den entsprechenden Wert für Wasser, so ergibt sich, daß die Differenz $E - E_0$ bei verschiedener Wellenlänge je nach der Schichtdicke verschieden ist. *O. S.*

J. C. Parvis. Einfluß starker Verdünnung auf die Absorptionsspektren stark konzentrierter Lösungen der Nitrate und Chloride von Didym und Erbium[7]). — Die Absorptionsbanden der Lsgg. der Chloride von Di und Er verändern sich nicht bei der Verdünnung konz. Lsgg., wohl aber die der Nitrate, und zwar werden sie denen der Chloride immer ähnlicher, je verdünnter die Lsgg. sind. Daraus ist zu schließen, daß die konz. Nitratlsgg. Komplexe enthalten. *O. S.*

Walter Noel Hartley. Die Absorptionsspektren von Metallnitraten. II[8]). — In Fortsetzung seiner ersten Abhandlung[9]) untersucht Vf. das Absorptionsspektrum von wässerigen Lösungen der Nitrate von K, Mg, Ca, Sr, Cd, Mn, Pb, Bi, Cu, Co, Ni, Th, Er, U in verschiedenen Konzentrationen, ferner von H_2SO_4, HCl und HNO_3 in Normallösungen. Die Ergebnisse sind in Kurven und Tabellen zusammengestellt. Auffallend ist, daß eine verdünnte HNO_3-Lösung einen größeren Teil der ultravioletten Strahlen absorbiert, als eine entsprechend dünne Schicht

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 9, 579; JB. f. 1892, S. 55. — [2]) Ann. Phys. [4] 12, 767—786; Dissert. Berlin. — [3]) Pogg. Ann. 86, 78. — [4]) Wied. Ann. 43, 776; JB. f. 1891, S. 351. — [5]) Ann. Phys. 12, 1004—1011; Inaug.-Dissert., Berlin. — [6]) Ann. Phys. [4] 12, 984. — [7]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, III, 206—211; Chem. Centr. 1903, II, S. 1305. — [8]) Chem. Soc. J. 83, 221—246. — [9]) Daselbst 81, 556.

einer konzentrierten, welche dieselbe Menge Säure enthält. Der Vergleich zwischen den Absorptionsspektren von *Äthylnitrat* und Lithiumnitrat ergab beträchtliche Unterschiede; denn nur das letztere zeigte das für die NO_3-Gruppe charakteristische Band. Die Salze der Schwermetalle zersetzen sich durch den Einfluß des Lichtes unter Abscheidung eines Niederschlages. Erhöhung der Temperatur ruft eine Vergrößerung des Absorptionsspektrums hervor. Bei der Diskussion der von ihm und anderen Autoren erhaltenen Resultate kommt Vf. zu dem Schluß, daß sich dieselben sowohl mit der Ionen- wie mit der Hydrattheorie vereinigen lassen. Die Salpetersäureester, wie Äthylnitrat, sind jedenfalls nicht dissoziiert. *O. S.*

Walter Noel Hartley. Das Absorptionsspektrum der Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen [1]). — Um das vom Vf. schon früher beschriebene Phänomen (vgl. vorstehendes Ref.) zu untersuchen, bestimmt er das Absorptionsspektrum von HNO_3 in einer Schicht von 3 mm und das einer aufs 15fache verdünnten Säure in einer Schicht von 50 mm. Die Dichte der konzentrierten Säuren wurde von 1,490 bis 1,127 variiert. Die Unterschiede in der Länge des sichtbaren Spektrums nehmen mit der Verdünnung der ursprünglichen Säure ab. Konzentrierte HNO_3 befindet sich also zweifellos in einem anderen Zustande in Lösung wie verdünnte. Es wurde die Wahrscheinlichkeit der Existenz der Orthosalpetersäure H_3NO_4 und ihrer Hydrate diskutiert und zur experimentellen Entscheidung Versuche über die Wirkung von CaO, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ und wasserfreiem Na_2CO_3 auf konz. HNO_3 ausgeführt. Die Reaktion bleibt entweder ganz aus oder ist sehr träge. *O. S.*

R. Magini. Die ultravioletten Strahlen und die stereochemische Isomerie [2]). — Vf. untersucht das Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht der Stereoisomeren d- und l-Asparagin, d- und l-Weinsäure, Fumar- und Maleïnsäure. Die ersten beiden Paare sind in wässeriger Lösung durchlässig bis zu Strahlen von genau gleicher Wellenlänge, die letzteren zeigen in konzentrierteren alkoholischen Lösungen kleine, aber deutliche Unterschiede, und zwar ist in konz. Lsg. Maleïns. die durchlässigere. Es wird daher der Schluß gezogen, daß Stereoisomere mit asymmetrischem C-Atom und freier Beweglichkeit das gleiche Absorptionsvermögen besitzen, Stereoisomere mit Doppelbindung jedoch nicht. *O. S.*

R. Magini. Beziehungen zwischen Doppelbindung und Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht [3]). — Der Vf. hat ebenso wie Pauer [4]) gefunden (vgl. vorsteh. Ref.), daß eine Reihe organischer Verbindungen ein außerordentlich starkes Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht besitzen, nämlich u. a. Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Monochlor-, -brom-, -jodbenzol, Nitrobenzol u. s. w. Die Ursache dieser Erscheinung ist in dem Vorhandensein von *Doppelbindungen* zu suchen, was durch den Vergleich des Absorptionsvermögens von Allyl- mit Propylalkohol, Allyl- und Propylacetat, Fumar- und Maleïnsäure mit Mesoweinsäure, Trauben- und Oxalsäure, ferner durch die Untersuchung

---

[1]) Chem. Soc. J. 83, 658—666. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 12, II, 296—304. — [3]) Daselbst, S. 356—362. — [4]) Ann. Phys. 61, 363; JB. f. 1897, S. 207.

von Pyridin und Thiophen bewiesen wird. Das hohe Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht steht im Zusammenhang mit den hohen Brechungsexponenten im sichtbaren Spektrum. *O. S.*

George W. Walker. Über die Theorie der Brechung in Gasen [1]). — Die bisherigen Formeln für den Brechungsindex führen allgemein zu dem Ausdruck: $\mu^2 - 1 = N.f(p)$. Hierin bedeutet μ den Brechungsindex, N die Anzahl Moleküle in der Volumeneinheit und $f(p)$ eine Funktion der Schwingungszahl der Wellen. Da die so berechneten Werte mit den gefundenen nicht gut übereinstimmen, leitet Vf. unter Berücksichtigung der absoluten Temperatur T eine Formel ab: $\mu^2 - 1 = K_1 N + K_2 . N/T f(p, T)$, worin K_1 und K_2 Konstante bedeuten. Die auf diese Weise berechneten Zahlen schließen sich gut den experimentellen Daten des Vfs. (s. folgendes Ref.) an. *W. H.*

Georg W. Walker. Über die Abhängigkeit des Brechungsindex von Gasen von der Temperatur [2]). — Mascart hat für einige Gase die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur bestimmt und sie im Durchschnitt höher gefunden, als dem Gesetze von Gladstone und Dale entspricht. Vf. hat nach der Methode von Jamin die Brechungsexponenten für einige Gase bei 760 mm Druck und 0° neu bestimmt und kleinere Werte als Mascart erhalten. Die Genauigkeit betrug 1 : 600.

	Luft	H_2	CO_2	NH_3	SO_2
Ausdehnungskoëffizient .	0,00367	0,00366	0,00371	0,00382	0,00390
Mascart	0,00382	0,00378	0,00406	—	0,00460
Walker	0,00360	0,00350	0,00380	0,00390	0,00416
	∓ 3	∓ 3	∓ 3	∓ 3	∓ 2

W. H.

Charles F. Mabery und Lee Shepherd. Brechungsexponent von festen Kohlenwasserstoffen in Petroleum [3]). — Die Refraktometer von Abbé und Pulfrich sind für hohe Temperaturen nicht brauchbar. Vff. bedienten sich daher der von Brühl angegebenen Methode; die Lösungen wurden jedoch elektrisch erwärmt. Als Lösungsmittel verwendeten sie ein Petroleum vom Sdp. 202 bis 203°, welches die Zusammensetzung $C_{18}H_{38}$ besaß. Seine Dichte und Brechungsvermögen betrug bei:

t^0	d	n
60°	0,7785	1,4341
70°	0,7722	1,4311
80°	0,7612	1,4277

Die in diesem zur Lösung gebrachten Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{23}H_{48}$ bis $C_{28}H_{58}$ wurden durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck sowohl aus Petroleum wie aus Paraffin dargestellt. Die Resultate stimmten gut miteinander überein; die Molekularrefraktion nahm mit dem Molekulargewicht zu und war angenähert gleich dem theoretisch berechneten Werte.

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 24—25. — [2]) Daselbst **71**, 441—442. — [3]) Amer. Chem. J. **29**, 274—281.

KW	t^0	R gef.	R ber.
$C_{23}H_{48}$	70°	109,4	108,0
$C_{24}H_{50}$	70°	112,0	112,6
$C_{25}H_{52}$	80°	117,0	117,2
$C_{26}H_{54}$	80°	123,2	121,8
$C_{27}H_{56}$	80°	125,8	126,4
$C_{28}H_{58}$	80°	129,5	131,0

O. S.

L. Matthes und B. Wagner. Quantitative Bestimmungen wässeriger Lösungen mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer [1]). — Es wird die Einrichtung und Handhabung des Zeißschen Eintauchrefraktometers eingehend beschrieben. Mit diesem Instrument kann man in sehr einfacher Weise an Hand der vorhandenen Tabellen den Gehalt der verschiedenartigsten Lösungen bestimmen, indem man es in die Flüssigkeit eintaucht, deren Brechungsexponent zu ermitteln ist und letzteren abliest. — Die erreichbare Genauigkeit ist eine recht erhebliche. *Kpl.*

Edm. van Aubel. Über die Brechungsexponenten von Flüssigkeitsgemischen [2]) — Leduc [3]) hat behauptet, daß der Brechungsexponent eines Gemisches von Fll. sich additiv aus den Indizes der Komponenten berechnen lasse. An dem Gemisch von W. und A. wurde nachgewiesen, daß die Versuchsfehler nicht über zwei Einheiten der vierten Decimale hinausgehen. Vf. weist an der Hand der verschiedenen in der Literatur vorliegenden Daten über diesen Punkt nach, daß der Satz von Leduc keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann, da die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten in einzelnen Fällen mehr als acht Einheiten der vierten Decimale betragen. *W. H.*

J. Wallot. Die Abhängigkeit der Brechungsexponenten der Salzlösungen von der Konzentration [4]). — Für die Abhängigkeit der Brechungsexponenten der Salzlösungen von der Konzentration und der Dichte sind eine ganze Anzahl von Interpolationsformeln aufgestellt worden, deren Konstanten jedoch im allgemeinen keine physikalische Bedeutung zukommt. Dies letztere ist wenigstens zum Teil der Fall bei der Gleichung:

$$\frac{n_{\text{Salz}} - n}{n - n_{\text{Lösung}}} = \frac{D}{p},$$

wenn D eine Konstante und p der Prozentgehalt in 100 Tln. Lösung ist. Die Gleichung ist analog einer von Röntgen und Schneider [5]) für die Kompressibilität von Lsgg. abgeleiteten Gleichung. Sie ergibt sich aus der Mischungsregel:

$$\frac{N.100}{d} = \frac{N_{\text{Salz}} \cdot p}{d_{\text{Salz}}} + \frac{N_{\text{Wasser}}}{d_{\text{Wasser}}}(100 - p),$$

wenn man $N = n - 1$ setzt (Landolt), allerdings nur unter Vernachlässigung der Kontraktion. Die Übereinstimmung zwischen den nach

[1]) Arch. Pharm. **241**, 241—259. — [2]) Arch. ph. nat. [4] **15**, 78—81. — [3]) Compt. rend. **134**, 645. — [4]) Ann. Phys. [4] **11**, 592—608. — [5]) Wied. Ann. **29**, 193; **31**, 1003; JB. f. 1886, S. 129; f. 1887, S. 148.

dieser Gleichung berechneten und den von Schütt[1]) für NaCl-Lsg. gefundenen Werte ist befriedigend. *O. S.*

P. Th. Müller und Ed. Bauer. Optische Studie über den Einfluß der Isonitrosogruppe[2]). — Das mol. Brechungsvermögen organischer Verbindungen läßt sich additiv aus denen der einzelnen Elemente mit Berücksichtigung ihrer Bindungen berechnen; nur Moll., die mehrere negative Gruppen enthalten, gehorchen diesem Gesetz nicht, z. B. Verbindungen, die die Isonitrosogruppen N—OH enthalten. Die Vf. haben das mol. Brechungsvermögen für die α- und die D-Linie (M_α und M_D) für verschiedene Isonitrosoverbindungen bei 20° gemessen und mit dem nach der Formel von Lorentz-Lorenz berechneten verglichen.

Verbindung	M_α gef.	M_α ber.	D.-Fl.	M_D gef.	M_D ber.	D.-Fl.
Acetoxim C_3H_7ON	20,21	20,27	— 0,06	20,39	20,36	0,03
α-Isonitrosopropionsäureester, $C_3H_4O_3N.C_2H_5$	31,50	31,19	+ 0,31	31,79	31,43	+ 0,35
α-Isonitrosopropionsäure, $C_3H_5O_3H$	22,45	21,90	+ 0,55	22,65	22,07	0,58
Isonitrosoaceton, $C_3H_5O_2N$ ...	21,39	20,39	+ 1,00	21,54	20,54	1,00
Isonitrosomethylaceton, $C_4H_7O_2N$	25,93	24,97	0,96	26,17	25,15	1,02
Isonitrosomalonsäuremethylester $C_5H_7O_5N$	34,09	32,97	1,12	34,25	33,30	0,95
Isonitrosomalonsäure, $C_3H_3O_5N$.	25,28	23,53	1,75	25,45	23,77	1,67
Isonitrosoacetessigester, $C_4H_4O_4N.C_2H_5$	37,37	35,88	1,49	37,56	36,22	1,34
Isonitrosocampher, $C_{10}H_{15}O_2N$ ..	49,44	47,98	1,46	49,53	48,56	0,96
Isonitrosocyanessigester, $C_3HO_3N_2.C_2H_5$	32,83	31,06	1,77	33,02	31,34	1,68
Isonitrosocyanessigsäure, $C_3H_2O_3N_2$	23,78	21,77	2,01	24,10	21,97	2,13

O. S.

Drehung. Racemie.

A. Panormow. Über die Bestimmung des spezifischen Drehvermögens nach der Methode von Kanonnikow[3]). — Die von K.[4]) für das spez. Drehvermögen von Lsgg. gefundene Regel wird vom Vf. durch Versuche einer Prüfung unterworfen. Untersucht wurden franz. Terpentinöl, l-Pinen, Cholesterin und salzsaures Chinin. Vf. zeigt, daß für diese Stoffe die Regel nicht anwendbar ist, da nach seinen Versuchen die Konstante A bei konz. Lsgg. fast doppelt so groß ist, wie bei verd., während nach K. die Konstante von der Konz. unabhängig ist. Außerdem fand K. noch die empirische Regel, daß der Quotient aus dem spez. Drehvermögen und der Konstante A für ein bestimmtes Lösungsmittel auch eine Konstante (x) ist, da ja $\alpha_D = A.x$ ist. Diese Regel gilt für Lsgg., bei denen A konstant ist, wird aber vom Vf. durch eine andere ersetzt, bei welcher man zur Bestimmung von x das spez. Drehvermögen des gelösten Stoffes gar nicht zu kennen braucht:

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 5, 349; JB. f. 1890, S. 357. — [2]) J. chim. phys. 1, 190—202. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 678—687. — [4]) J. pr. Chem. 49, 437.

$x = \frac{(\varphi - \varphi_1) . 100}{p . d . 2}$, wobei y der Drehungswinkel der Lsgg., φ der des Lösungsmittels ist und $p.d$ die Konz. bedeutet. Die Anwendbarkeit der Formel wird durch angeführte Tabellen bestätigt. *Kpn.*

A. Panormow. Das spezifische Drehvermögen der Albumine und ihrer Derivate [1]. — Vf. bestätigt durch Untersuchungen des spez. Drehvermögens einiger Albumine und ihrer Derivate die Richtigkeit seiner in der vorigen Arbeit entwickelten Anschauungen. *Kpn.*

E. Rimbach und Ph. Schneider. Über die Wirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehvermögen der Chinasäure [2]. — Schon Biot, Gernez und Walden [3]) hatten gefunden, daß das Drehvermögen wäss. Lsgg. optisch aktiver hydroxylierter Säuren durch den Zusatz gewisser anorganischer Stoffe, nämlich Borsäure, molybdän- oder wolframsaurer Salze und Uranylsalze beträchtlich gesteigert wird. Vf. verwenden zur Untersuchung dieser Erscheinung die *Chinasäure*, deren Ion und ungespaltene Mol. dasselbe Drehvermögen besitzt. Nach Zusatz von neutralen Molybdaten und Wolframaten und von Uranylnitrat wird dasselbe vermehrt und zwar erreicht es bei zunehmendem Gehalt der Lsgg. an den ersten beiden Salzen zwei Maxima, bei wachsendem Gehalt an dem letzteren wächst es ununterbrochen. Der Zusatz von freiem Alkali vermindert das Drehungsvermögen. Besonders stark ist der Einfluß von Zirkonoxychlorid; derselbe nimmt im Laufe von mehreren Tagen bis zu einem Maximum zu. Auch das Drehungsvermögen von Äpfelsäure und Weinsäure wird durch einen Überschuß von Zirkonoxychlorid beträchtlich gesteigert. Cerchlorid und Thornitrat rufen eine geringe Vergrößerung des Drehungsvermögens hervor, Na- und K-Stannat dagegen eine Verminderung, ebenso freie Borsäure. Neutrale und alkalische Boratlösungen wirken im umgekehrten Sinne. Arsensäure und arsenige Säure sind ohne beträchtlichen Einfluß, ebenso die meisten anderen anorganischen Verbindungen, wie KJ, K_2CrO_4, $MnSO_4$, Na_2SiO_3, $BaCl_2$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $Bi(NO_3)_3$. Die Ursache der Veränderung des Drehvermögens beruht auf weitgehender Komplexbildung. *O. S.*

Percy Faraday Frankland und Ernest Ormerod. Der Einfluß cyklischer Radikale auf die optische Aktivität: Weinsäure-ar- und ac-tetrahydro-β-naphtylamid, -furfurylamid, und -piperidid [4]. — Es wurden dargestellt: 1. *Weinsäure-d-ar-tetrahydro-β-naphtylamid*, $C_{24}H_{28}O_2N_2$, farblose Nadeln, Smp. 186°, wl. in W. ll. in A., Bzl., Essigsäure, Drehung in Pyridin (4,427 %ig) $\alpha_D^{20} = + 205{,}90$, $M_D^{20} = + 840°$. — 2. *Weinsäure-di-ac-tetrahydro-β-naphtylamid*, $C_{24}H_{28}O_4N_2$, weißes Pulver, Smp. 221°. wl. in W., Ä., oder A. Drehung in Pyridin (1,996 %ig) $\alpha_D^{20} = + 58{,}9$, $M_D^{20} = + 240°$. — 3. *Weinsäuredifurfurylamid*, $C_{14}H_{16}O_6N_2$, farblose Platten, Smp. 179°, ll. in heißem W., wl. in kaltem W. und A. Drehung in Pyridin (0,9182 %ig) $\alpha_D^{20} = + 97{,}30$, $M_D^{20} = + 300°$. — 4. *Weinsäurediperidid*, $C_{14}H_{24}O_4N_2$, farblose Nadeln, Smp. 189 bis 190°, wl. in kaltem W., l. in heißem W. und A., optisch inaktiv. — Das

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 688—690. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 467—486. — [3]) Ber. **30**, 2889; JB. f. 1897, S. 223. — [4]) Proc. Chem. Soc. **19**, 230; Chem. Soc. J. **83**, 1342—1348.

Drehungsvermögen von 1. ist von derselben Größenordung wie das der gewöhnlichen aromatischen Weinsäureamide, das von 2. ist dagegen viel niedriger und von derselben Größenordnung wie das des *Weinsäure-methyl-* (M_D^{20} = 278°) und *-äthylamids* (M_D^{20} = 279°). Das Drehungsvermögen des *-difurfurylamids* ist fast gleich dem des *-dibenzylamids* (siehe das folgende Referat). *O. S.*

Percy Faraday Frankland und Arthur Slator. Der Einfluß verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität des Weinsäureamids [1]. — Es werden folgende Weinsäurederivate dargestellt: *Tartramid*, $C_4H_8O_4N_2$. Nadeln, Smp. (unter Zersetzung) 195°, unl. in Ä. Bzl.; wl. in A, CH_3OH, l. in W. Drehung in W. (1,305 %ig) α_D^{20} = + 106,5°, M_D^{20} = + 158 in CH_3OH(0,1797 %ig), α_D^{20} = + 144, M_D^{20} = + 213°. *Tartranilid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, farblose Platten, Smp. (unter Zersetzung) 250°; unl. in W. wl. in Bzl., Essigs., ll. Pyridin. Drehung in Pyridin (5,421 %ig), α_D^{20} = + 246,5°, M_D^{20} = + 740°, in CH_3OH (0,0803 %ig), α_D^{20} = + 200°, M_D^{20} = + 600°. — *Weinsäure-p-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Smp. (unter Zersetzung) 240°, wl. in A., Methyl-A., unl. in W., l. in Pyridin. Drehung in Pyridin (4,502 %ig), α_D^{20} + 241°, M_D^{20} = + 790°. — *Weinsäure-o-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, Nadeln, Smp. 184 bis 185°, wl. in Bzl., ll. in Pyridin, h. A. Drehung in Pyridin (0,3012 %ig), α_D^{20} = + 199°, M_D^{20} = 653°. — *Weinsäure-m-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, Nadeln. Smp. = 184°, ll. in Pyridin. Drehung in diesem (15,93 %ig), α_D^{20} = 223,6°, M_D^{20} = 733°. — *Weinsäure-α-naphtylamid*, $C_{24}H_{20}O_4N_2$, Nadeln. Smp. 213 bis 214°, l. in Pyridin und in W., A., Ä.-Bzl. Drehung in Pyridin (3,378 %ig), α_D^{20} = + 98,3, M_D^{20} = + 393°. — *Weinsäure-β-naphtylamid*, $C_{24}H_{20}O_4N_2$, Platten, Smp. 279°, und in W., Ä., Bzl. ll. in Pyridin. Drehung in Pyridin (1,339 %ig), α_D^{20} = + 296°, M_D^{20} = + 1163°. — *Weinsäuremethylamid*, $C_6H_{12}O_4N_2$. Smp. 189°, ll. in W., Pyridin und A. Drehung in Pyridin (2,988 %), α_D^{20} = + 158°, M_D^{20} = + 278°, in W. (0,994 %ig), α_D^{20} = 144,7, M_D^{20} = + 255°. — *Weinsäureäthylamid*, $C_8H_{16}O_4N_2$. Smp. 210 bis 211°, ll. in W. und Pyridin, wl. in A. Drehung in Pyridin (3,781 %ig), α_D^{20} = 137,1°, M_D^{20} = + 280° und in W. (1,39 %ig), α_D^{20} = + 128,6, M_D^{20} = + 262°. — *Weinsäurebenzylamid*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, weiße Platten, Smp. 199°, unl. in W., ll. in Pyridin. Drehung in diesem (5,497 %ig), α_D^{20} = 91,5°, M_D^{20} = + 300°. — *Weinsäurephenylhydrazid*, $C_{16}H_{18}O_4N_4$. Smp. 231° unter Zersetzung. M_D^{20} nicht höher als + 80° (in Pyridin). — *Weinsäurehydrazid*, $C_4H_{10}O_4N_4$, unl. in Pyridin, wl. in A., ll. in W. Drehung in W. (2,74 %), α_D^{20} = + 97,1°, M_D^{20} = + 173°. — *Weinsäurebenzylidenhydrazon*, $C_{18}H_{18}O_4N_4$, Platten. Smp. 230° unter Zersetzung, wl. in A., l. in Pyridin. Drehung in diesem (0,3826 %ig), α_D^{20} = + 160,2°, M_D^{20} = + 567°. — *Weinsäurefurfurylidenhydrazon*, $C_{14}H_{14}O_6N_4$, Platten. Smp. = 204°. Drehung in Pyridin (0,4818 %ig), α_D^{20} = + 220,6°,

[1]) Proc. Chem. Soc. **19**, 229—230; Chem. Soc. J. **83**, 1349—1367.

$M_D^{20} = + 737^0$. — *Weinsäureacetophenonhydrazon*, $C_{20}H_{22}O_4N_4$, Smp. 232°. Drehung in Pyridin (0,747%ig), $\alpha_D^{20} = + 104^0$, $M_D^{20} = + 397^0$. — *Tartranil*, $C_{10}H_9O_4N$; Smp. 225° unter Zersetzung, l. in W., A., Pyridin. Drehung in W. (0,5964%ig), $\alpha_D^{20} = + 114^0$, $M_D^{20} = + 236^0$, in Pyridin (0,693%ig), $\alpha_D^{20} = + 131^0$, $M_D^{20} = + 270^0$. — *Weinsäure-p-toluil*, $C_{11}H_{11}O_4N$. Smp. 235° unter Zersetzung, unl. in Bzl., l. in A., Pyridin. Drehung in Pyridin (6,317%ig), $\alpha_D^{20} = + 165{,}6$, $M_D^{20} = + 366^0$. — *Diacetylweinsäure-o-toluidid*, $C_{22}H_{24}O_6N_2$, schwach gelblich gefärbtes Pulver; Smp. 229°, ll. in Pyridin, unl. in W., l. in A. Drehung in Pyridin (5,237%ig), $\alpha_D^{20} = + 19{,}61^0$, $M_D^{20} = + 80{,}8^0$. — Alle Verbindungen sind also rechtsdrehend; ihre optische Aktivität unabhängig von ihrer Herstellungsweise. Das mol. Drehungsvermögen wird gesteigert durch die Methyl-Äthyl- und bes. Benzylgruppe. Der Einfluß aromatischer Radikale ist stärker als der aliphatischer. *O. S.*

Eugène Wassner und Philippe A. Guye. Physikalisch chemische Untersuchungen über die aktiven Ester der Milch- und Äpfelsäure [1]). — 1. Untersuchung der optischen Eigenschaften der Äthylester der Propionyl-, Butyryl-, Caproyl-, Önanthyl-, Caprylyl-, Pelargonyl- und Caprinyläpfelsäure (cf. Reitter) [2]). Das spez. Drehungsvermögen (α) nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab, das mol. *(M)* erreicht bei der Butyrylsäure ein Maximum, und zwar für alle Wellenlängen und Temperaturen, und ebenso ein Minimum bei dem Caprinylsäureester. Die Dispersionskoëffizienten sind für alle Ester ziemlich gleich und von der Temperatur unabhängig, die spez. und mol. Rotationsdispersionen nicht; erstere fällt mit wachsendem Mol. Gew., letztere überschreitet ein Maximum. 2. Untersuchung von Milchsäureestern. Die Spaltung der Milchsäure gelingt nach der Methode von Purdie mit Hilfe des $Zn-NH_4$-Doppelsalzes. Auf diese Weise wurden die folgenden Ester dargestellt.

Name	d	n_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Propyl-l-lactat	$0{,}994_{17^0}$	$1{,}4182_{17^0}$	$-10{,}23_{18^0}$	$-13{,}50_{18^0}$
Propyl-d-lactat	$0{,}994_{18^0}$	$1{,}4186_{17^0}$	$+40{,}86_{18^0}$	$+14{,}34_{18^0}$
Butyl-d-lactat	$0{,}985_{16^0}$	$1{,}4230_{17^0}$	$+10{,}60_{18^0}$	$+15{,}47_{18^0}$
Isobutyl-lactat	$0{,}976_{18^0}$	$1{,}4199_{18^0}$	$-13{,}03_{18^0}$	$-19{,}03_{18^0}$
Heptyl-l-lactat	$0{,}946_{17^0}$	$1{,}4344_{16^0}$	$-12{,}24_{20^0}$	$-23{,}01_{20^0}$
Octyl-l-lactat	$0{,}938_{18^0}$	$1{,}4376_{17^0}$	$-12{,}08_{18^0}$	$-24{,}41_{18^0}$

Ferner wurden dargestellt:

Name	d	n_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Isobutyl-l-acetyllactat	$1{,}003_{18^0}$	$1{,}4140_{20^0}$	$-41{,}07_{20^0}$	$-77{,}21_{20^0}$
Isobutyl-l-propionyllactat	$0{,}988_{17,5^0}$	$1{,}4187_{18^0}$	$-40{,}20_{18,5^0}$	$-81{,}20_{18,5^0}$
Isobutyl-l-butyrylactat	$0{,}979_{17,5^0}$	$1{,}4198_{19^0}$	$-32{,}48_{19^0}$	$-70{,}16_{19^0}$
Isobutyl-l-benzoyllactat	$1{,}067_{17,5^0}$	$1{,}4898_{18,5^0}$	$+18{,}74_{20^0}$	$+46{,}85_{20^0}$

O. S.

[1]) J. chim. phys. 1, 257—288. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 129.

Mc Crae. Drehungsvermögen von Äpfelsäurediamid, -di-n-propylamid und -dibenzylamid[1]). — Das spez. Drehungsvermögen für die *D*-Linie wurde in Essigsäure und Pyridin untersucht.

	$[\alpha]_D$	in Essigsäure $c = 4{,}7$	in Pyridin $c = 2$
Diamid	—	— 45,2°	— 57,7°
n-Propylamid, Smp.	125,5°	— 47°	— 41,9°
Dibenzylamid	155,5°	— 20,2°	— 32,4°

O. S.

A. Haller. Der Einfluß, welchen die Einführung von Doppelbindungen in die den asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Kerne auf das Drehungsvermögen der cyklischen Moleküle ausübt[2]). — Die Kondensationsprodukte von Campher mit Aldehyden besitzen ein höheres Drehungsvermögen als die Campher selbst. Die Ursache beruht auf der neu entstandenen Doppelbindung. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei den Kondensationsprodukten von Aldehyden mit anderen aktiven Kernen, die teils in der Literatur schon bekannt sind, teils vom Vf. neu dargestellt werden, nämlich: Benzyliden-β-methylcyklohexanon, Smp. 59 bis 60°. $[\alpha_D]$ in A. = — 152° (0,2688 g in 20 ccm). Anisyliden-β-methylhexanon, Smp. 97°, unl. in Ä. $[\alpha_D]$ in A. = — 225° (0,1054 g in 20 ccm). Cuminyliden-β-methylhexanon, Smp. 58°. $[\alpha_D]$ in A. = — 165° (0,3018 g in 20 ccm). Schließlich werden alle Momente zusammengestellt, welche eine Erhöhung des Drehungsvermögens aktiver Kerne hervorrufen können. *O. S.*

A. Haller und M. Desfontaines. Über den Einfluß ungesättigter Radikale auf das Drehungsvermögen aktiver Moleküle. α-Allyl- oder Propyl-δ-methyl-β-cyklopentanoncarbonsäureester[3]). — Es wurden dargestellt und untersucht: 1. δ-Methyl-β-cyklopentanoncarbonsäureäthylester, Sdp. (18 mm) = 118°. $[\alpha_D]$ = + 82,20°. 2. α-Allyl-δ-methyl-β-cyklopentanoncarbonsäureäthylester, Sdp. (18 mm) = 139 bis 141°. $[\alpha_D]$ = + 62,54°. 3. β-Methyl-γ-allyladipinsäureäthylester, Sdp. (17 mm) = 155°. $[\alpha_D]$ = + 4,24°. 4. δ-Methyl-α-n-propyl-β-cyklopentanoncarbonsäureäthylester, Sdp. (17 mm) 136 bis 137°. $[\alpha_D]$ = + 51,8°. Weitere Versuche ergaben als vorläufiges Resultat, daß die doppelte Bindung das Drehungsvermögen um so mehr erhöht, je näher sie dem asymmetrischen C-Atom steht. *O. S.*

A. Haller und J. Minguin. Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen gewisser Moleküle. Derivate des Camphers[4]). — Die Entstehung einer Doppelbindung, also die Umwandlung der Keto- in die Enolform, ruft eine Erhöhung des Drehungsvermögens hervor. (Siehe vorstehendes Refer.) Dadurch wird erklärt, daß *Cyancampher* und Camphocarbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln ein verschiedenes $[\alpha_D]$ besitzen. Es ergab sich für

[1]) Chem. News **88**, 277—278. — [2]) Compt. rend. **136**, 1222—1226. — [3]) Daselbst, S. 1613—1616. — [4]) Daselbst, S. 1525—1529.

Cyankampher			Camphocarbonsäure		
Lösungsmittel	g in 35 ccm	$[\alpha_D]$	Lösungsmittel	g in 25 ccm	$[\alpha_D]$
Benzol	1,0315	0°	Benzol	0,38	+ 18°
Toluol	1,0315	+ 4,03°	Alkohol	0,38	+ 60
p-Xylol	1,0315	+ 3,03°	Methylcyanid	0,38	62,5
Alkohol	1,0315	+ 12,16°	Jodäthyl	0,38	73,3°
Methylcyanid	0,637	+ 27,92°	Wasser	0,38	73,3
Äthylcyanid	0,655	+ 28,58°	NaOH	0,38	87,5
Jodmethyl	1,0315	+ 37,3°			
Propyljodid	1,0315	+ 36,3°			
Ameisensäure	1,0315	+ 42,4°			
Essigsäure	1,0315	+ 45,4°			
Isobuttersäure	1,0315	+ 48,4°			

Die Methyl-, Äthyl- und Isobutylester der Camphocarbonsäure zeigen annähernd dasselbe Drehungsvermögen wie die S. In Lsgg. von Na-Alkoholat steigt $[\alpha_D]$ des Cyancamphers mit wachsendem Na-Gehalt von + 68,5 bis + 88,8°, in Lsgg. von NaOH ist es unabhängig von der Na-Konz. = + 162,15°. Es ergibt sich also, daß das Drehungsvermögen dieser Körper um so größer ist, je größer das Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel und sein Gehalt an Alkali ist. Ähnliches zeigen die Messungen von Brühl[1]). Die untersuchten Verbb. wandeln sich aus der Keto- in die Enolform um durch den Übertritt eines labilen H-Atonms. Findet die Umwandlung bei analogen Molekeln durch den Übergang eines Radikals *R* statt, so ist die Änderung des Drehungsvermögens nicht so groß. *O. S.*

Hermann Schlundt. Das optische Drehungsvermögen von Campher in Lösungen von Schwefelkohlenstoff, Sulfurylchlorid, Phosphortrichlorid und Schwefeldioxyd[2]). — Ältere Beobachter (Landolt)[3]) hatten das optische Drehungsvermögen der Campher in verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht. Vf. ergänzt diese Beobachtungen durch Messungen in den oben genannten anorganischen Lösungsmitteln, und zwar unter Variation der Konz. und der Temperatur. Gleichzeitig wurden die Dichten der Lsgg. mit dem Pyknometer bestimmt. Die Messungen ergaben, daß das spez. Drehungsvermögen mit der Konz. und der Temperatur wächst. Berechnet man durch Extrapolation das Drehungsvermögen des reinen Camphers, so gelangt man in Übereinstimmung mit Landolt zu dem Werte 55,4 + 0,4 bei 20°. Das Drehungsvermögen gleich konz. Lsgg. wächst mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels. *O. S.*

Chr. Winther. Polarimetrische Untersuchungen. II. Die Rotationsdispersion in Lösungen[4]). — In seiner I. Abhandlung[5]) hatte Vf. den Begriff des *„rationellen Dispersionskoëffizienten"* eingeführt, der in Lsgg. mit anormaler Dispersion den gewöhnlichen Dispersionskoëffizienten ersetzt. Vf. prüft nun die Bedeutung dieses Koëffizienten an einem sehr umfangreichen Material, nämlich der Lsg. verschiedener

[1]) Ber. 35, 4038. — [2]) J. phys. Chem. 7, 194—206. — [3]) Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 564. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 331—377. — [5]) Daselbst 41, 161.

Weinsäureester in mehreren Lösungsmitteln. Es ergibt sich, daß derselbe unabhängig ist von der Natur des Alkohols im Ester, des Lösungsmittels, der Konz. und der Temperatur. Dagegen ist der sogenannte „*Lösungsdispersionskoëffizient*" vom aktiven Stoff und vom Lösungsmittel abhängig, von der Konz. unabhängig. Ferner wird gefunden, daß die Maximumtemperatur in den Temperaturgleichungen der spez. Drehungen von der Wellenlänge und der Konz. unabhängig sind. *O. S.*

J. Disch. Über Beziehungen zwischen natürlicher und elektromagnetischer Rotationsdispersion. (Auszug aus der Inaug.-Dissert., Freiburg 1903)[1]). — Der Zweck der Abhandlung ist eine Prüfung des Wiedemannschen Gesetzes von der Proportionalität zwischen natürlicher und elektromagnetischer Drehung für verschiedene Wellenlängen. Zur Beobachtung gelangten Quarz, Terpentinöl, Citronenöl, Paraffinöl, Valeriansäureäthyl, Diäthyltartrat. Als Lichtquelle diente eine Aronssche Quecksilberlampe, aus welcher die Linien 578, 547, 491, 435, 405 μ,μ abgeblendet wurden, ferner Na-Licht und eine mit H gefüllte Geißlersche Röhre, welche nach Absorption der blauen und grünen Bestandteile die Linie 656 μ,μ lieferte. Die Versuche ergaben eine sehr genaue Bestätigung des Wiedemannschen Gesetzes bei einer Stärke des magnetischen Feldes von 600 bis 700 c.-g.-s.-Einheiten. Die von Boltzmann, Drude und Cravallo entwickelten Gleichungen für die Abhängigkeit der natürlichen Drehung von der Wellenlänge gelten auch für die elektromagnetische Drehung. *O. S.*

Fred. J. Bates. Die magnetische Rotationsdispersion von Lösungen von Substanzen mit anormaler Dispersion[2]). — Da sich in der Literatur widersprechende Angaben über eine eventuelle Anomalie der magnetischen Rotationsdispersion von gefärbten Lsgg. finden, hat Vf. die fragliche Erscheinung in Lsgg. von *Fuchsin*, *Cyanin*, *Lackmus*, und *Anilinblau* untersucht. Als Lichtquelle diente die Sonne; eine ausführliche Beschreibung des benutzten App., eines Spektropolariskopes, soll später veröffentlicht werden. Die Unterschiede der Rotationen von Lsg. und Lösungsmittel (W. und A.) betragen nur wenige Tausendstel Grade, liegen also nicht außerhalb der Versuchsfehler. Eine Anomalie ließ sich daher nicht mit Sicherheit feststellen. *O. S.*

Fred. J. Bates. Über Versuchsfehler beim Messen der Rotationspolarisation absorbierender Substanzen[3]). — Bei allen gebräuchlichen Methoden entstehen dadurch Versuchsfehler, daß die Helligkeitskurve der Lichtquelle durch die absorbierende Lsg. verschoben wird. Bei Benutzung des Halbschattenapparates wächst der Fehler mit der Stärke des Magnetfeldes. *O. S.*

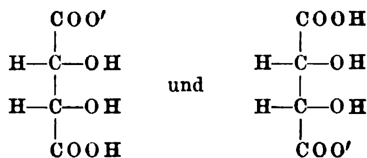
E. Roux. Über die Multirotation der Zucker[4]). — Die schon von einer Reihe älterer Forscher beobachtete Multirotation beruht auf einer Umwandlung des Zuckers in isomere Formen, deren Zahl nach Tanret 3 beträgt. Die Änderung der Rotation mit der Zeit ergibt, wie sich auch theoretisch vorhersagen läßt, eine logarithmische Kurve. Vf. hat dies für Traubenzucker und Milchzucker bestätigt, und zwar ist die Form der Kurve unabhängig davon, von welcher Form des Zuckers (α,

[1]) Ann. Phys. [4] 12, 1153—1157. — [2]) Daselbst, S. 1091—1100. — [3]) Daselbst, S. 1080—1090. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 30, 422—432.

β oder γ) man ausgeht. Durch Vermischen der Lsgg. von α- und γ-Form lassen sich Lsgg. herstellen, deren Drehungsvermögen konstant und gleich dem der β-Modifikation ist. Aus der Änderung der Rotation mit der Zeit läßt sich der Anfangswert berechnen. *O. S.*

C. S. Hudson. Über die Multirotation des Milchzuckers [1]). — Die Ursache der Multirotation des Milchzuckers ist die Umwandlung einer Modifikation derselben in die andere, des Hydrates in das Lacton nach der Gleichung $C_{12}H_{24}O_{12} \rightleftarrows C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Die nach der Gleichung einer monomolekularen Reaktion berechnete Geschwindigkeitskonstante zeigte sich konstant mit und ohne Anwendung von Hydrat als Bodenkörper. Der Log. der Geschwindigkeitskonstanten ist eine lineare Funktion der Temperatur. Die Multirotationsgeschwindigkeit des Lactons ist dieselbe wie die des Hydrates. Es erwies sich als möglich, aus den Geschwindigkeitskonstanten die Gleichgewichtskonstante zu berechnen. *O. S.*

Léon Marchlewski. Über die Ursachen der optischen Inaktivität von wässerigen Lösungen der Mesoweinsäure [2]). — Die optische Inaktivität der Lsgg. von Mesoweinsäure wird gewöhnlich durch eine *intramolekulare* Kompensation erklärt, d. h. durch die Annahme, daß eine Hälfte des Moleküls das Spiegelbild der anderen ist. Diese Erklärung ist aber nur für nicht dissoziierende Lösungsmittel hinreichend, nicht aber für W. Da nämlich die Ionenladung nach den Untersuchungen von Landolt u. s. w. das Drehungsvermögen verstärkt, so kann bei einem Ion die Aktivität der einen Hälfte nicht durch die entgegengesetzte der anderen Hälfte aufgehoben werden. Es muß daher in wässerigen Lsgg. eine extramolekulare Kompensation stattfinden, indem sich entgegengesetzt aktive Ionen, nämlich



in gleicher Anzahl bilden. *O. S.*

Mc. Kenzie und A. Harden. Die biologische Methode zur Spaltung inaktiver Säuren in ihre optisch aktiven Komponenten [3]). — Vff. haben die Wirkung von Reinkulturen von „Penicillium glaucum, Link", „Sterimatocystis nigra, van Tieghem" und „Aspergillus griseus, Link", auf eine große Anzahl von inaktiven Säuren untersucht. Es zeigte sich, daß die *beiden* optisch aktiven Isomeren von den Pilzen, jedoch mit verschiedener Geschwindigkeit, angegriffen werden; die ältere Ansicht, daß das eine gar nicht angegriffen würde, ist daher nicht richtig. Während der Untersuchung richteten die Vff. darauf ihr Augenmerk, ob zwischen der Wirkung der Organismen und der Konstitution der Säuren eine bestimmte Beziehung aufgestellt werden könnte und ob die Spaltungsprodukte derselben Säuren durch verschiedene Organismen optische Verschiedenheiten aufwiesen. *O. S.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 487—494. — [2]) Anz. d. Akad. d. Wissensch., Krakau 1903, S. 7—8. — [3]) Chem. News **87**, 119—120.

A. Ladenburg und O. Bobertag. Über partielle Racemie[1]). — Ladenburg[2]) hatte die Existenz von *partieller Racemie* zuerst im *β-Pipecolinbitartrat* vermutet, da aus diesem eine optisch inaktive oder aktive Base dargestellt werden konnte, je nachdem man es auf dem Wasserbade oder bei gewöhnlicher Temperatur hatte auskristallisieren lassen. Vff. beweisen die Richtigkeit dieser Vermutung durch eine eingehende Untersuchung dieser einzelnen Salze und zwar des *r-β-Pipecolinbitartrats*, des *l-β-Pipecolinbitartrats* und des *d-β-Pipecolinbitartrats*, durch Bestimmung der DD., Smpp., Kristallwassergehalte und der Löslichkeit in A. Die letzteren ergeben in Übereinstimmung mit einer tensimetrischen Bestimmung im Bremer-Froweinschen App., daß der Umwandlungspunkt des partiellen Racemates in die d- u. l-Salze bei 39° liegt.

r β-Pipecolinbitartrat		Smp. = 145°
d β- „	+ 0,5 H_2O	„ = 77°
l β- „	1 H_2O	„ = 171°

O. S.

E. Wedekind. Das Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs[3]). — Die optische Aktivität von Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoffatom wurde zuerst an den vom Vf. dargestellten Salzen der *Benzylallylmethylphenylammoniumbasen* nachgewiesen[4]), deren Spaltung in aktive Komponenten durch Pope[5]) mittels der d-Camphersulfosäure ausgeführt wurde. Vf. bestätigt zunächst Popes Angaben durch Spaltung des Jodids mittels fraktionierter Kristallisation des d-Camphersulfonats, versucht aber vergeblich, die Spaltung des analogen *α-Tolylbenzylallylmethylammoniumjodids*. Ebensowenig gelang die Spaltung des *p-Tolyläthylallylmethylammoniumjodids*. Eine frisch bereitete Chloroformlösung des aktiven Jodids der ersten Verb. verliert allmählich ihr Drehvermögen, d. h. erleidet *Autoracemisierung*. Dieselbe wird verursacht durch eine Spaltung in *Allylmethylanilin* und *Benzyljodid*, gemäß der Gleichung $(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)N . C_7H_7 . J \rightleftarrows C_6H_5C_3H_5(CH_3)N + C_7H_5CH_2J$. Die Bestimmung des Sdp. der Lsg. ergab, daß dieselbe bei diesem noch weitgehender dissoziiert ist, als nach obiger Gleichung zu erwarten ist; es ergab sich nämlich das Mol. Gew. 107 statt ber. 365. Die entsprechenden *Äthyl-* (statt *Benzyl*) Verb. ist weniger stark dissoziiert. Es wurde ferner die analoge Spaltung der d-Camphersulfonate des *Phenylbenzyl*, *p-Tolylbenzyl-* und *p-Tolyläthylallylmethylammoniumhydroxyds* bestimmt und zwar aus der Differenz der elektr. Leitfähigkeit einer frischen Lsg. und einer solchen, welche eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht worden war. (Infolge der Spaltung wächst nämlich das Leitvermögen.) Die Reihenfolge der Salze, der Größe der Spaltung nach, ist die obige; das letzte ist fast gar nicht hydrolytisch gespalten. Aber trotzdem war eine Spaltung in die optischen Antipoden, auch mit Hilfe von Bakterien, bis jetzt nicht möglich. *O. S.*

---

[1]) Ber. **36**, 1649—1652. — [2]) Ber. **27**, 75; JB. f. 1894, S. 2026. — [3]) Zeitschr. physik Chem. **45**, 235—248. — [4]) Ber. **32**, 560. — [5]) Transact. Chem. Soc. **77**, 1127; **79**, 828.

Chemische Strahlenbrechung. Luminescenz.

E. Goldstein. Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate [1]). — Nach einem Hinweis auf die Unterschiede zwischen den durch Kathodenstrahlen gefärbten Substanzen und den Gieselschen Präparaten teilt Vf. die Resultate seiner Versuche mit, die er an anorganischen und organischen Ammoniumderivaten und verschiedenen Fll. durch Kathodenstrahlung bei der Temperatur der fl. Luft erhalten hat, bei der die Strahlung viel intensiver wirkt. Bei diesen Substanzen scheint nach dem Vf. das Halogen der färbende Bestandteil zu sein. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Entstehung der Nachfarben auch an Metallsalzen beide Bestandteile färbend wirken, ohne daß sie in Freiheit gesetzt werden. Da es dem Vf. gelingt, auch bei einer elementaren Substanz — dem Schwefel, der bei der Temperatur der fl. Luft weiß ist und unter der Belichtung von Kathodenstrahlen eine kräftige Chamoisfarbe annimmt — eine Nachfarbe zu erzielen — neigt er zu der Annahme, daß die Komponenten durch die Kathodenstrahlen in einen allotropen Zustand übergehen. Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß alle Substanzen, die ein Element enthalten, dessen Absorptionsvermögen erfahrungsgemäß durch Kathodenstrahlen bis zur sichtbaren Färbung gesteigert wird, Nachfarben zeigen werden, was Vf. durch eine Reihe Versuche beweist. *Op.*

Julius Tafel. Über die Einwirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd [2]) — Wenn man reines, trockenes Zinkoxyd längere Zeit der Einwirkung von Kanalstrahlen aussetzt, so verliert es seine weiße Färbung, wobei starke Fluorescenz auftritt. Je dunkler das Zinkoxyd sich färbt, desto schwächer wird auch die Fluorescenz, bis nach stundenlanger Bestrahlung unter häufigem Schütteln eine gleichmäßige Bräunung eingetreten ist. Das gefärbte Zinkoxyd wird durch heftiges Glühen wieder farblos. Ebenso verhält sich nun ZnO, wenn es stark gepreßt oder gerieben wird, so daß man die Wirkung der Kanalstrahlen auf das Zinkoxyd als eine Druckwirkung betrachten kann. Wenn man dies annimmt, so muß auch durch Kathodenstrahlen eine Färbung herbeigeführt werden, was auch bestätigt werden konnte. *M.*

K. Luther und W. A. Uschkoff. Notiz über die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen [3]). — Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf Bromsilbergelatine ist von der des gewöhnlichen Lichtes und auf Chlorsilberpräparate spez. verschieden. Ein noch nicht bis zur Sichtbarkeit exponiertes Röntgenbild auf Bromsilberpapier wird durch nachträgliches Belichten mit diffusem Tageslicht hervorgerufen, dagegen wird ein durch diffuses Tageslicht entstandenes latentes Bild durch die Einwirkung der Röntgenstrahlen nicht entwickelt. Bei Belichtung zuerst mit gewöhnlichem Licht und dann mit Röntgenstrahlen findet eine einfache Summation der Schwärzung statt. Bei der Umkehrung in der Reihenfolge der Belichtung sind die erhaltenen Bilder heller als bei der

[1]) Ber. 36. 1976—1984. — [2]) Ann. Phys. [4] 11, 613—618. — [3]) Physik. Zeitschr. 4, 866—868.

früheren Anordnung und die nur von Licht getroffenen Stellen dunkler als die angrenzenden Röntgenbilder. *Op.*

R. Blondlot. Die Polarisation der X-Strahlen [1]). — Da alle Versuche, die X-Strahlen zu polarisieren, fehlgeschlagen sind, untersucht Vf., ob diese Strahlen nicht schon polarisiert sind und findet, daß die X-Strahlen eine der Polarisation der Lichtstrahlen entsprechende Eigenschaft besitzen. Der Nachweis erfolgte durch Untersuchung der Wirkung dieser Strahlen auf die früher beschriebene Funkenstrecke [2]), wobei es sich zeigt, daß die X-Strahlen nur bei ganz bestimmten Lagen der Antikathode einwirken. — Vf. hat beobachtet, daß Quarz und Zuckerstücke die Polarisationsebene der X-Strahlen im gleichen Sinne wie die des Lichtes drehen. Sekundäre Röntgenstrahlen sind in gleicher Weise polarisiert, aktive Substanzen drehen aber ihre Polarisationsebene im entgegengesetzten Sinne wie die des Lichtes. *Op.*

R. Blondlot. Über eine neue Art Licht [3]). — Beim Passieren der Strahlen einer Vakuumröhre durch ein Al-Blättchen oder durch schwarzes Papier bleiben unabsorbiert eine Art von Strahlen, welche rechtwinklig polarisiert werden können. Auch Reflexion und Brechung ließ sich an ihnen erkennen. Die Strahlen sind keine Röntgenstrahlen, bestehen aber aus Licht verschiedener Wellenlänge, da sie durch ein Prisma zerlegt werden können. Auch bei sehr geringer Stromstärke in der Entladungsröhre sind diese Strahlen, wenn auch undeutlich, nachweisbar. *O. S.*

R. Blondlot. Über die Existenz von in der Auerflamme enthaltenen Strahlen, die Metalle, Holz u. s. w. durchdringen [4]). — Eine Auerlampe wurde lichtdicht eingeschlossen. In der Blechhülse befand sich ein Aluminiumfensterchen, durch welches die dunklen Strahlen der Auerlampe austraten und an ihrer Wirkung auf einen kleinen elektrischen Funken erkannt werden konnten. Der Brechungskoëffizient ist 2,9. Diese Strahlen durchdringen alle Substanzen mit Ausnahme des Steinsalzes und sind möglicherweise mit den Rubensstrahlen identisch. *M.*

R. Blondlot. Eine neue Quelle von Strahlen, die Metalle, Holz u. s. w. durchdringen, und neue Wirkungen dieser Strahlen [5]). — Die vom Auerbrenner ausgesandten Strahlen lassen sich auch bei einem Rundbrenner (ohne Glascylinder) nachweisen. Ein Bunsenbrenner strahlt sie nur wenig aus, wohl aber, wenn man ein Eisen- oder Silberblech in ihm bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Ein poliertes glühendes Silberblech strahlt polarisierte Strahlen aus. Schwärzt man es mit Ruß, steigt zwar die Emission, aber die Strahlen sind nicht mehr polarisiert. Ebenso wie mit einer empfindlichen Funkenstrecke kann man diese „n-Strahlen" mit einer ganz kleinen Flamme nachweisen, die unter dem Einfluß der Strahlung heller und weißer wird. Am bequemsten lassen sich jedoch diese „n-Strahlen" mit einem phosphorescierenden Körper nachweisen. Wenn die Strahlen auch nicht allein die Phosphorescenz anzuregen vermögen, so verstärken sie jedoch die-

[1]) Compt. rend. **136**, 284—286. — [2]) Daselbst, S. 735—738; Physik. Zeitschr. **4**, 586—597. — [3]) Compt. rend. **136**, 1120—1123. — [4]) Daselbst, S. 1227—1229; vgl. auch daselbst, S. 1421—1422; **137**, 166—169, 684—686. — [5]) Physik. Zeitschr. **4**, 598—601.

selbe bei vorbelichteten Körpern. Nach dem Vf. gehören diese „n-Strahlen" in die fünf unbekannten Oktaven zwischen den langwelligen Strahlen von Rubens (Wärmestrahlen) und den kürzesten elektromagnetischen. *Op.*

G. Sagnac. Bestimmung der Wellenlänge der N-Strahlen durch Beugung[1]. — Die Blondlotschen N-Strahlen erleiden an der Linsenöffnung eine Beugung, aus der sich die Wellenlänge zu $\lambda = 0,2$ mm berechnet. Dieser Wert ist das Vierfache der Wellenlänge der längsten Rubenswellen. *M.*

W. Ostwald und O. Gros. Die Katatypie[2]. — Vf. stellen nach einem Kontaktverfahren aus einem Negativ ohne Mitwirkung des Lichtes Positive dar. Es werden verschiedene Ausführungsformen dieses auf der katalytischen Wirkung von Platin und Silber auf H_2O_2 beruhenden Verfahrens beschrieben. Bestreicht man ein photographisches Ag- oder Pt-Bild mit einer ätherischen H_2O_2-Lösung, so wird nach dem Verdunsten des Äthers an den Bildstellen durch das Ag bzw. Pt das H_2O_2 zersetzt. Dieses so auf dem Negativ entstandene (unsichtbare) H_2O_2-Bild läßt sich durch Kontakt auf solche Papiere übertragen, auf denen durch das H_2O_2 ein Niederschlag erzeugt wird. Derartige Papiere sind z. B. mit einer alkalischen Manganchlorür-, Silber oder Bleilösung behandelte Papiere. Größere praktische Bedeutung soll nach den Vff. das Verfahren in dem Pigment- und Gummidruck finden, weil das hierbei nötige Papier wenig lichtempfindlich und daher für schwächere Lichteindrücke ungeeignet ist (wohl auch deshalb, weil beim Pigment- und Gummidruck keine scharfen Linien, die bei diesem Verfahren nicht zu erzielen sind, verlangt werden. Ref.). Das Negativ wurde nach dem Übergießen mit Äther in Kontakt gebracht mit einem gefärbten, aber unsensibilisierten Gummi- bzw. Gelatinepapier. Das so übertragene H_2O_2 oxydiert beim Übergießen mit Ferrosalz dieses in Ferrisalz, das seinerseits den Gummi bzw. die Gelatine an den betreffenden Stellen gerbt. *Op.*

L. Grätz. Über die Strahlungserscheinungen des Wasserstoffsuperoxyds[3]. — Wasserstoffsuperoxyd sendet Strahlen aus, welche durch dünne Schichten fester Körper hindurch auf die photographische Platte einwirken. Es wurde geprüft, ob diese Einwirkung von O_2, H_2, H_2O_2, HO', O_3 u. s. w. herrührt. Da die Versuche alle negativ ausfielen, so muß man das Vorhandensein einer Strahlung annehmen. Diese Strahlen werden von der Temperatur sehr stark beeinflußt und vermögen eine Anlagerung von Sauerstoff an Wasser, also wiederum eine Hydroperoxydbildung, zu bewirken. *M.*

Octave Dony-Hénault. Radioaktivität des Wasserstoffsuperoxyds[4]. — Es sollte die Frage beantwortet werden, ob die Radioaktivität des Wasserstoffsuperoxyds auf die Aussendung aktiver Strahlen zurückzuführen sei, welche bei dem Zerfall des Hydroperoxyds sich ev. bilden. Die ebenfalls labilen Verbb. Na_2O_2 und BaO_2 zeigen im trockenen Zustande allerdings keine Radioaktivität. Es ergab sich, daß mit

[1] Physik. Zeitschr. 4, 601—602. — [2] Chemikerzeit. 27, 117—118. — [3] Physik. Zeitschr. 4, 271—274. — [4] Travaux de Lab. de l'Inst. Solvay, Physiol. 6, 1903, 13 S.; Ref. Chem. Centr. 74, II, 1303.

sinkender Temperatur die Radioaktivität in gleicher Weise abnahm wie die Zersetzungsgeschwindigkeit, was zugunsten jener Hypothese sprechen würde. Verändert man jedoch die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Katalysatoren, so verändert sich die photographische Wirksamkeit nicht, was gegen jene Hypothese spricht. Die Lösungsmittel: verd. H_2SO_4, A., H_2O, verd. Alkali geben für H_2O_2 eine Reihe abnehmender Stabilität und auch zugleich abnehmender aktinischer Wirkung. Die ausgesandten Strahlen haben die Eigenschaft, wiederum H_2O_2 zu erzeugen und zwar nicht aus der atmosphärischen Luft, sondern speziell in der organischen Substanz der Gelatine, welche unter dem Einfluß der H_2O_2-Strahlen selbst aktiv wird. Es scheint also nicht, als ob Becquerel- und H_2O_2-Strahlen verwandt sind, wie auch das verschiedene Verhalten der beiden Strahlengattungen Temperaturänderungen gegenüber für eine wesentliche Verschiedenheit spricht. *M.*

Oct. Dony-Hénault. Über die photographische Aktivität von mit Ozon behandelten Körpern[1]). — Im Gegensatz zu Villard, der die Annahme gemacht hat, daß die photochemische Aktivität eines mit Ozon behandelten Körpers von seiner organischen oder unorganischen Natur durchaus unabhängig sei, kommt Vf. auf Grund seiner Versuche zu der Ansicht, daß Ozon nur bei Anwesenheit von organischen oxydierbaren Substanzen imstande ist, eine indirekte Einwirkung hervorzubringen, und zwar gelingt es ihm nachzuweisen, daß diese Wirksamkeit von der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die gleichzeitig mit der Oxydation organischer Substanzen durch Ozon auftritt, herrührt. Bereits Russel[2]) hat nachgewiesen, daß Wasserstoffsuperoxyd noch in äußerster Verdünnung auf die photographische Platte einwirkt. Schließt Vf. durch geeignete Anordnung der Versuche die Bildung von H_2O_2 aus, so findet keine Einwirkung statt. Die aktinische Wirkung von H_2O_2 rührt nicht, wie Russel angenommen hat, von Wasserstoffsuperoxyddämpfen her, sondern, wie Grätz[3]) nachgewiesen hat, daher, daß die Strahlung von H_2O_2 mit der Becquerelschen verwandt ist. *Op.*

E. v. Schweidler. Über die angebliche Radioaktivität und die Luminescenz von Reten[4]). — Reten ist nicht fähig, die Luft zu ionisieren. Daher ist die Strahlung des Retens wohl mit derjenigen des Hydroperoxyds zu vergleichen, welches ebenfalls auf die photographische Platte, aber nicht ionisierend wirkt. *M.*

F. Richarz und Rudolf Schenck. Über Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons[5]). — Setzt man einen Dampfstrahl der Einwirkung von Stoffen aus, welche chemisch aufeinander reagieren, so tritt eine vermehrte *Kondensation des Dampfstrahles* auf. Zu diesen chemischen Vorgängen gehören die Vereinigung von Salzsäure und Ammoniak zu Salmiak, spontane langsame Oxydation und schnelle Verbrennungsprozesse, ferner Bildung und Zersetzung von Ozon. Zur Erklärung dieser Erscheinungen wird angenommen, daß bei jenen chemischen Prozessen Gasionen entstehen, welche als *Kondensationskerne* im Dampfstrahl wirken. Es konnte nun durch

[1]) Physik. Zeitschr. 4, 416—418. — [2]) JB. f. 1899, S. 174. — [3]) Physik. Zeitschr. 4, 160—161 u. 271—274. — [4]) Daselbst, S. 521—522. — [5]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 1102—1106.

Uhrig nachgewiesen werden, daß bei diesen Vorgängen auch eine vermehrte Leitfähigkeit der Gase vorhanden ist, was mit der Annahme der Bildung von Gasionen ebenfalls übereinstimmt. Da nun in der Atmosphäre durch langsame und schnelle Oxydationen Ozon gebildet wird und an anderen Stellen wiederum zerfällt, so kann möglicherweise die hierbei stattfindende Ionenbildung die Ursache der Leitfähigkeit der Luft sein. Demnach hat Ozon ebenso wie Radium und die anderen radioaktiven Stoffe, ferner ebenso wie die Röntgenstrahlen und die Kathodenstrahlen die Eigenschaft, Gasionen zu liefern und dadurch die erwähnten Erscheinungen zu bewirken. Hierzu kommt noch, daß Ozon, wie Braun beobachtet hat, ebenso auf die photographische Platte einwirkt, wie die radioaktiven Stoffe. Es konnte nun auch noch nachgewiesen werden, daß das Ozon auch Fluorescenz zu bewirken vermag. Durch ein Glasrohr, welches je einen Streifen von Baryumplatincyanürpapier, Zinkoxydpapier und Sidotsches Zinkblendepapier enthielt, wurde ein ozonisierter Sauerstoffstrom von 9 Proz. Ozon geblasen. Die Sidotsche Blende begann deutlich zu leuchten. Eine Oxydation der Blende, auf welche man das Fluorescieren zurückführen könnte, scheint nicht stattzufinden. Da das Ozon beim Zerfall Wärme entwickelt, was ja auch das Radium tut, so besteht zwischen diesen Stoffen eine gewisse Analogie. Ein Unterschied liegt nur in dem viel kleineren Atomgewichte des Sauerstoffs. Die Vff. hegen die Ansicht, daß beim Zerfall des Ozons neben neutralen O_2-Mol. entweder teils positiv, teils negativ geladene O_2-Atomionen oder positive O_2-Atomionen und freie negative Elektronen auftreten. Alle Ionen werden wahrscheinlich dann mit neutralen Moll. alsbald Mol.-Ionen bilden. *M.*

G. C. Schmidt. Über die Emanation des Phosphors [1]. — Wenn sich Phosphor langsam an der Luft oxydiert, so wird die umgebende Luft besser leitend für Elektrizität. Diese vermehrte Leitfähigkeit rührt nicht, wie Harms, Elster und Geitel u. a. annehmen, von der Entstehung von Ionen her, sondern ist auf die Bildung eines leitenden Nebels zurückzuführen. Die Leitfähigkeit dieser Nebel ist verschieden stark und verschwindet, wenn diese Nebel sich zu Boden geschlagen haben. Nebel aus reinem Wasser oder aus Salmiak wirken nur sehr wenig, was mit der geringen Leitfähigkeit dieser Substanzen zusammenhängt. Die Phosphornebel bestehen aus Phosphoroxyden, welche schlechte Leiter sind. Durch Zutritt von Wasser bilden sich gut leitende Phosphorsäuren, so daß man durch Schütteln der Phosphornebel mit etwas H_2O die Leitfähigkeit beliebig erhöhen kann. Für das Auftreten von Ionen bei der langsamen Oxydation des Phosphors ist bisher kein Beweis erbracht worden. *M.*

G. C. Schmidt. Über die Emanation des Phosphors [2]. — Die Behauptung von Harms, daß die durch Phosphor erzeugte Leitfähigkeit der Luft derjenigen der Flammengase ähnlich sei, läßt sich nicht aufrecht halten. Vf. zeigt noch einmal, daß die Leitfähigkeit in diesem Falle vielmehr durch Oxydationsprodukte des langsam verbrennenden Phosphors bewirkt wird. *M.*

[1]) Ann. Phys. [4] **10**, 704—729. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 293—295.

F. Harms. Über die Emanation des Phosphors [1]). — Vf. hält seine Ansicht, daß die Leitfähigkeit der Phosphorluft auf dem Vorhandensein von Ionen beruhe, gegenüber den Schmidtschen Einwänden aufrecht. *M.*

J. Elster und H. Geitel. Über die Ionisierung der Luft bei der langsamen Oxydation des Phosphors [2]). — Es werden einige Einwände Schmidts gegen die schon früher von Elster und Geitel gemachte Annahme widerlegt, daß die Leitfähigkeit der Phosphorluft auf das Vorhandensein von Ionen zurückzuführen sei. *M.*

A. Gockel. Über die Emanation des Phosphors [3]). — Vf. stimmt Schmidt darin bei, daß bei der Oxydation des Phosphors keine Ionen entstehen. Aber die festen Oxydationsprodukte brauchen deshalb noch nicht die Träger elektrischer Ladungen zu sein. Vielmehr bewirken diese festen Produkte eine Ionisierung der sie umgebenden Gase. *M.*

Eugène Bloch. Über die Ionisation durch Phosphor [4]). — Vf. sucht neue Beweise für seine Ansicht zu bringen, daß die Luft durch langsam verbrennenden Phosphor mit Ionen erfüllt wird und daß diese Ionen in der Emanation des Phosphors enthalten sind. *M.*

Alex. de Hemptinne. Studium des kritischen Druckes der Luminescenz der Gase [5]). — Die elektrische Leitfähigkeit eines Gases steht in Beziehung mit seiner Luminescenz. Man kann also die Beziehungen zwischen dem Druck des Gases, von dem die Luminescenz abhängt, und seiner Leitfähigkeit studieren, indem man beobachtet, wann das Gas dunkel bzw. leuchtend wird. Vf. untersucht den kritischen Druck der Luminescenz und den Einfluß eines magnetischen Feldes. *Op.*

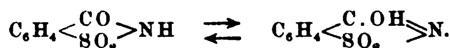
L. E. O. de Visser. Über die Phosphorescenz von wismuthaltigem Calciumsulfid bei Gegenwart von Spuren von Natrium [6]). — In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten [7]) hat sich Vf. ein neues Präparat von Bi-haltigem CaS aus reinem Marmor dargestellt, welche jedoch nicht dasselbe Leuchtvermögen besaß wie das ältere, aus Handelscarbonat dargestellte. Die Ursache ist die Gegenwart von Na in dem letzteren. Die Untersuchung des Einflusses von Na auf die Phosphorescenz von Bi-haltigem CaS ergab, daß dieselbe bei einem Gehalt von 1 At. Bi auf 50000 At. Ca ein Maximum ist, wenn das Präparat 1 At. Na auf 800 At. Ca enthält. Enthält das CaS 1 bzw. 2 At. Na auf 10000 At. Ca, so erreicht die Phosphorescenz bei wechselndem Bi-Gehalt ein Maximum für 1 At. Bi auf 50000 At. Ca. *O. S.*

Percy Waentig. Über Druckwirkung auf phosphorescierende Sulfide [8]). — Zerreibt man phosphorescierende Sulfide, so verlieren sie zum größten Teil ihre Leuchtfähigkeit, indem gleichzeitig eine veränderte Körperfarbe auftritt, die mit dem vorher ausgestrahlten Phosphorescenzlicht komplementär zu sein scheint. Durch Erhitzen auf die Darstellungstemperatur können Leuchtvermögen wie ursprüngliche Körperfarbe wieder hergestellt werden. Vf. hat gefunden, daß das Leuchtvermögen geglühter Phosphore um so größer ist, je rascher die

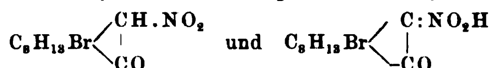
[1]) Physik. Zeitschr. **4**, 436—439. — [2]) Daselbst, S. 457—460. — [3]) Daselbst, S. 602—604. — [4]) Compt. rend. **137**, 1040—1042. — [5]) Belg. Acad. Bull. 1903, S. 851—863. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 133—138. — [7]) Daselbst **20**, 441.— [8]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 499—500.

Abkühlung ist. Die durch Druck entstandenen Pulver zeigen gegen Licht und Luft im Gegensatz zu den leuchtenden Präparaten eine auffallende Empfindlichkeit. *Op.*

Henry E. Armstrong u. P. Martin Lowry. Die Erscheinungen der Luminescenz und ihre mögliche Verwandtschaft mit Radioaktivität [1]). — Schon früher ist von Armstrong darauf hingewiesen worden, daß die Luminescenzerscheinungen und die Radioaktivität als Ausfluß von oszillatorischen Änderungen in der Molekularstruktur aufgefaßt werden können. Unter diesem Gesichtspunkte hat W. Crookes am Saccharin Untersuchungen angestellt, welche das Vorhandensein von Radioaktivität beim Auftreten der Luminescenz wahrscheinlich machen. Das Saccharin wird also während des Zerdrückens radioaktiv. Beim Saccharin ist diese *Triboluminescenz* wahrscheinlich mit einer isomeren Umwandlung verknüpft:



Ebenso kennt man vom *β*-Bromnitrocampher zwei isodynamische Formen:



Im festen Zustande ist jede von diesen beiden Formen beständig. Aber in Lösung stellt sich zwischen beiden ein Gleichgewicht her. Beim raschen Kristallisieren soll nun die stabilere Form geringe Menge der anderen einschließen (?), und die bei der Umwandlung dieser labilen Form freiwerdende Energie kann sich als Luminescenz äußern. Aber auch Dissoziations- und reversible Vorgänge können Ursache sein. Auch die Fluorescenz soll durch reversible Umwandlungen bedingt sein. Eine phosphorescierende Substanz kann als ein komplexes System betrachtet werden, welches unter der Einwirkung von Licht hoher Brechbarkeit eine „elektrolytische“ Veränderung erfährt. Hierbei wird die während der Belichtung aufgespeicherte Energie nur langsam von der viskosen Masse abgegeben. Ferner scheint es gerechtfertigt, die Radioaktivität als eine gesteigerte Fluorescenz zu betrachten. Das Radium steht bemerkenswerterweise in naher Beziehung zu denjenigen Elementen, welche uns luminescierende Sulfide liefern. Das Verhältnis zwischen „Thorium und Thorium X“ scheint dasjenige von isodynamischen Formen zu sein. Es scheint also sehr wahrscheinlich zu sein, daß diese Erscheinungen mit der Struktur und ihren Veränderungen zusammenhängt. *M.*

Photochemie. Photographie.

Giacomo Ciamician u. P. Silber. Chemische Lichtwirkungen [2]). — Im Anschluß an eine frühere [3]) Mitteilung berichten Vff. über die Einwirkung des Lichtes auf verschiedene Substanzen in Gegenwart von Alkoholen und anderen Lösungsmitteln. Benzaldehyd für sich allein

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 72, 258—264. — [2]) Ber. 36, 1575—1583 u. 1953; Accad. dei Lincei Rend. 12, I, 235—242. — [3]) Ber. 34, 1530; Accad. dei Lincei Rend. 10, I, 92.

liefert in der Hauptsache ein Harz von der gleichen prozentischen Zusammensetzung wie der Aldehyd. In einer Lösung von Benzylalkohol liefert der Aldehyd neben diesem Harz Hydrobenzoin' und Isohydrobenzoin. Die beiden letztgenannten Substanzen und ein Harz, ein Triphenylglycol von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2$ liefert auch Benzophenon in einer Lösung von Benzylalkohol; das Hauptprodukt ist hierbei Benzopinakon. Benzophenon in Ameisensäure zeigte neben geringer Harzausscheidung keine Umwandlung, Benzophenon und Cymol liefert hauptsächlich Benzpinakon. Benzophenon und Benzaldehyd gibt einen Körper von der Zusammensetzung $C_{41}H_{34}O_5$. Benzil und Äthylalkohol bilden neben Harz Benzoësäure, Benzaldehyd und Benzoësäureäthylester sowie Benzoin. Benzil und Paraldehyd liefern u. a. Desoxybenzoin, Opiansäure und Äthylalkohol den Pseudoester der Opiansäure, Alloxan und Äthylalkohol neben Aldehyd Alloxantin. Eine wässerige Lösung von Aceton gibt unter dem Einfluß des Lichtes Essigsäure und Methan. *Op.*

G. Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. [VI. Mitteilung] [1]). — Im Verfolg ihrer Arbeiten über chemische Lichtwirkungen haben Vff. folgende Verbb. untersucht: Zimtsäure liefert in alkoh. Lsg. etwas Äthylester, bleibt aber sonst unverändert. Wird die Substanz nicht vollkommen aufgelöst, so daß ein Teil der Zimtsäure suspendiert bleibt, so entsteht α-Truxillsäure. Stilben in Lsg. polymerisiert sich zu einem Doppelmolekül, Cumarin in Lsg. wie in festem Zustande zu einem Körper, der wahrscheinlich Hydrodicumarin darstellt. Maleïnsäure verwandelt sich in die stabilere Fumarsäure. Weiter wurden noch o-, m- und p-Nitrobenzaldoxim untersucht. *Op.*

Charles Baskerville. Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Oxyde der seltenen Erden [2]). — Vf. hat die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf eine große Anzahl von Oxyden der seltenen Erden untersucht und gefunden, daß die Dioxyde von Thorium und Zirkon besonders empfindlich sind. Er hat daher die Untersuchung auf eine Reihe von Mineralien ausgedehnt, die diese Oxyde enthalten. Eine eingehende Beschreibung der Versuche stellt Vf. in Aussicht. *Op.*

A. Schweitzer. Beeinflußt der Magnetismus die chemischen Reaktionen bei Silberhalogen- und lichtempfindlichen Eisensalzen [3])? — Silberhalogensalze und lichtempfindliche Eisensalze erleiden im magnetischen Felde keine nachweisbare Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung. Ebenso kann bei diesen Salzen weder eine Beschleunigung noch Verzögerung der photochemischen Reaktionen durch das magnetische Feld nachgewiesen werden. *Op.*

Emil Baur. Über das farbenempfindliche Chlorsilber [4]). — Vf. hat untersucht, in welchen Grenzen die unter dem Namen Photochloride bekannten Gemische von Chlorsilber und Halbchlorsilber, die insbesondere von Carey Lea und O. Wiener untersucht sind, ihre Zusammensetzung ändern können, ohne dabei die Fähigkeit zu verlieren, die Farben des Spektrums photographisch anzunehmen. Er stellt zu diesem Zwecke Gelatineplatten her, deren Gehalt an Subchlorid von

[1]) Accad. dei Lincei Rend. **12**, II, 528—534. — [2]) Chem. News **88**, 263—264; Sill. Amer. J. **16**, 465—466. — [3]) Physik. Zeitschr. **4**, 852—854. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 613—626.

34,6 Mol. Proz. Chlor bis zu 99 Mol. Proz. schwankt. Die Konzentration der zum Gießen der Platten verwandten colloidalen Silberlösungen wurde nach dem Ionisieren des Silbers mit Salpetersäure durch Titration mit Rhodanammon bestimmt. Es ergibt sich, daß alle Mischungen das Spektrum in seinen richtigen Farben widergeben. Um die chemische Natur des Photochlorids aufzuklären, hat Vf. dann versucht, nach der von Luther beschriebenen Ausbleichmethode die Abhängigkeit der Potentiale von der Zusammensetzung zu messen. Die so erhaltenen Resultate sowie die Werte für die Änderung des Smp. mit der Zusammensetzung deuten darauf hin, daß Silberchlorid und -subchlorid ineinander löslich sind und zu einer homogenen Phase zusammentreten. Auf Grund dieser Annahme gibt Vf. eine Erklärung der Solarisation. Zur Erklärung der Farbenanpassung stellt Vf. die Theorie auf, daß die verschiedenfarbigen Modifikationen des Halbchlorsilbers sich wahrscheinlich wie optische Antipoden verhalten. *Op.*

Lüppo-Cramer. Photochemie des Jodsilbers[1]). — Vf. hat Jodsilbergelatineplatten und Jodsilbercollodiumemulsion hergestellt und gefunden, daß diese Platten nur geringe Lichtempfindlichkeit für chemische Entwickelung besitzen trotz der Zunahme der Lichtempfindlichkeit, welche das Bromsilber gegenüber dem Chlorsilber aufweist. *Op.*

A. Miethe. Über die sensibilisierende Wirkung der sogenannten Isocyanine[2]). — Trotzdem das Cyanin (Jodamylchinolinlepidin) im orangefarbenen Teil des Spektrums die Sensibilisierungswirkung aller anderen Körper übertrifft, ist es doch wegen seiner Wasserunlöslichkeit und seiner Neigung zur Schleier- und Fleckenbildung für die photographische Technik ungeeignet. Vf. haben daher das Jodmethylchinolinchinaldin und dessen Homologe untersucht und gefunden, daß besonders die Methyl- und Äthylverbindung wegen ihrer gleichmäßigen Sensibilierungswirkung im ganzen sichtbaren Spektrum zur Erzeugung panchromatischer Trockenplatten sich sehr gut eignen. Zum gleichen Zweck eignet sich auch das Äthylisocyanin, das leicht rein darzustellen ist und das eine außerordentliche Färbekraft besitzt. *Op.*

A. Miethe und A. Traube. Verfahren zur Herstellung panchromatischer Trockenplatten. [D. R.-P. Nr. 142 926][3]). — Die Platten werden mit Chinolinchinaldinjodäthylat sensibilisiert. *Op.*

Josef Rieder. Galvanotechnik und Photographie[4]). — Bekanntlich bilden dünne anodische Niederschläge, z. B. PbO_2, leicht Nobilische Farbenringe. An den Stellen, wo die Anode rauh ist, werden die Farben andere. Vf. exponierte eine durch Eintauchen in eine Jod-Petroläther lichtempfindlich gemachte Silberplatte und behandelte sie nach dem bekannten Daguerrotypieverfahren mit Quecksilber. Wenn er die Platte nun als Anode in einer geeigneten Lsg. benutzte, so kam das Bild farbig zutage, natürlich nicht in den natürlichen Farben des aufgenommenen Bildes. Vf. fordert zu Versuchen auf, da er glaubt, daß sich das Verfahren zu einer farbenphotographischen Methode wird ausarbeiten lassen. *H. D.*

---

[1]) Zeitschr. f. wissensch. Photographie, Physik u. Chemie **1**, 11—18; Ref. Chem. Centr. **74**, 1397. — [2]) Chem. Ind. **26**, 54—55. — [3]) Patentbl. **24**, 1206. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 911—913.

A. L. Lumière und A. Seyewetz. Die Zusammensetzung der durch Chromsesquioxydsalze unlöslich gemachten Gelatine und die Theorie der Einwirkung des Lichtes auf mit Metallchromaten versetzte Gelatine. [I. Mitteilung] [1]). — Chromalaun macht in einer wässerigen Lösung von Gelatine diese unlöslich. Die gleiche Unlöslichkeit beobachtet man bei trockenen Gelatineblättern, die genügende Zeit in einer Lösung von Chromalaun eingetaucht waren. Die Gelatine verhält sich analog wie Felle bei der Chromgerberei. — Alle untersuchten Salze des Chromoxyds — Sulfat, Sulfit, Nitrat, Chlorid, Fluorid, Acetat, Formiat, Citrat, Tartrat, Lactat — wirken ein, und zwar um so stärker, je weniger sauer die Verbindung reagiert. Das gleiche erreicht man, wenn man den sauren Verbindungen eine entsprechende Menge freies Alkali zusetzt, z. B. dem Chromalaun soviel NH_3, daß Chromoxydhydrat sich ausscheidet. Besonders gut wirkt auch das basische Sulfat $Cr_2O(SO_4)_2$. Die geringste Menge Chromalaun, deren Zusatz 100 g Gelatine unlöslich machen, beträgt 2 g, während sie das zehnfache an Salz bis zur Sättigung aufnehmen kann. 100 g Gelatine nehmen aus der Lösung eines Alaunsalzes eine bestimmte Menge im Maximum auf, nämlich 3,2 bis 3,5 g. Um festzustellen, in welcher Form das Chromsalz aufgenommen wird, tauchten die Vff. Gelatine in Chromalaunlösung und bestimmten das Verhältnis von Chrom und Säure vor und nach dem Eintauchen. Das Verhältnis ändert sich nicht. Wäscht man die Gelatine mit Wasser aus, so lassen sich jedesmal Spuren von Säure in ihm nachweisen. Es gelingt so, alle Säure durch öfteres Waschen herauszubekommen, die Gelatine wird aber dann löslich. Andererseits gelingt es nicht, mit Säure allein Gelatine zu gerben. Der Gehalt an Säure ist jedoch keineswegs nützlich. Man wäscht daher die Gelatine vorteilhaft mit einer schwach alkalischen Lösung aus. Derartig behandelte Gelatine widersteht sehr lange der Einwirkung kochenden Wassers. *Op.*

A. L. Lumière und A. Seyewetz. Die Verwendung von Trioxymethylen in der Photographie [2]). — *Anwendung des Trioxymethylens als Ersatz der Alkalien bei der Entwickelung.* Wie Vff. früher gezeigt haben, können Aldehyde und Ketone in Verbindung mit Natriumsulfit als Ersatz der Alkalien bei der Entwickelung dienen. Bei der praktischen Verwendung hat sich jedoch nur das Aceton in den Pyrogallussäureentwicklern als geeignet erwiesen, weil die anderen Substanzen nur schwer rein darzustellen und leicht flüchtig sind. Vff. haben jetzt das Trioxymethylen oder Paraformaldehyd in Verbindung mit Natriumsulfit untersucht und zwar verwenden sie ein Gemisch von 3 g Paraformaldehyd mit 10 g wasserfreiem Natriumsulfit, dem sie den Namen Formosulfit geben. Sie stellen Rezepte für verschiedene Entwickler auf und erklären seine Wirkung dahin, daß sich z. B. mit Hydrochinon folgende Umsetzung vollzieht: $C_6H_7(OH)_2 + 2\,Na_2SO_3 + 2\,HCHO = C_6H_7(ONa)_2 + (NaHSO_3.HCHO)_2$. Sie führen die Gründe an, die für diese Auffassung sprechen und weisen auf den Vorteil hin, den die Trioxymethylenentwickler noch deswegen besitzen, weil das Trioxy-

[1]) Bull. soc. chim. 29—30, [3], 1077—1088; Monit. scientif. [4] 17, 107—109. — [2]) Monit. scientif. [4] 17, 109—113.

methylen die Gelatine gerbt. — *Verwendung des Trioxymethylens in den Ton- und Fixierbädern bei Papieren an Stelle von Alaun.* Obige Mischung ist für diesen Zweck zu stark. Vff. verwenden 1 Tl. Paraformaldehyd auf 10 Tle. wasserfreies Natriumsulfit mit 40 Tln. Natriumchlorid. Die mannigfachen Vorteile dieses Gemisches an Stelle der Alkalien werden dann hervorgehoben. *Op.*

A. L. Lumière und A. Seyewetz. Die Verwendung von Aceton als Ersatz der Alkalien in den Entwicklern. [Antwort an Eichengrün][1]). — Vff. haben früher gezeigt, daß Aceton in Gegenwart von Natriumsulfit bei einigen Entwicklern die Alkalien ersetzen kann und für Hydrochinon den Vorgang so erklärt, daß Hydrochinnatrium und eine Acetonbisulfitverbindung entstehe. Gegenüber dem Einwande Eichengrüns, der behauptet, daß sich im Entwickler diese Verbindung nicht nachweisen lasse, weisen Vff. darauf hin, daß sich aus dem Entwickler durch Ausschütteln mit Äther nicht alles Hydrochinon wieder gewinnen lasse, weil es eben in Form des Natriumsalzes darin ist. Weiter zeigen Vff., daß es — im Gegensatz zu der Behauptung Eichengrüns — nicht gelingt, ein Bild mit einem Entwickler, der aus Acetondisulfit, Aceton und Hydrochinon ohne Zusatz von Natriumbisulfit besteht, zu entwickeln. *Op.*

A. Eichengrün. Die Verwendung von Aceton als Ersatz der Alkalien in den Entwicklern. [Antwort an Lumière und Seyewetz][2]). — Ist die Theorie von Lumière und Seyewetz über die Rolle des Acetons in den Entwicklern richtig, so muß sich mit einem Entwickler, dem durch Ausäthern das Hydrochinon entzogen ist, ein Bild entwickeln lassen. Vf. zeigt, daß eine derartige Lösung nur Spuren eines erkennbaren Lichtbildes liefert, während eine Lösung, die die gleiche Menge Hydrochinon und Natriumsulfit (0,43 g bzw. 10 g auf 100 ccm H_2O) und die entsprechende Menge NaOH (0,156 g), die nötig ist, um das Hydrochinon in das Na-Salz überzuführen, enthält, ein normales Bild liefert. *Op.*

A. L. Lumière und A. Seyewetz. Die Verwendung von Aceton als Ersatz des Alkalis in Entwicklern[3]). — Vf. halten trotz der Einwände Eichengrüns ihre Theorie aufrecht und widerlegen die Ausführungen desselben. *Op.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von in alkalischen Bädern selbstentwickelnden lichtempfindlichen Platten und Papieren. [D. R.-P. Nr. 141 584][4]). — Zur Herstellung von beständigen, lichtempfindlichen, photographischen Platten, Films und Papieren, welche durch einfaches Baden in alkalischen Lösungen entwickelt werden können, werden die fertigen Platten, Films oder Papiere mit neutrale oder saure Sulfite enthaltenden Lösungen eines photographischen Entwicklers behandelt. *Op.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Ersatzmittel für die ätzenden und kohlensauren Alkalien in photographischen Entwicklern. [D. R.-P. Nr. 142 489][5]). — An Stelle der fixen kohlensauren oder flüchtigen Alkalien werden nach diesem

---

1) Monit. scientif. [4] **17**, 257—259. — 2) Daselbst, S. 475—477. — 3) Daselbst, S. 568—570. — 4) Patentbl. **24**, 901. — 5) Daselbst, S. 1082.

Patente Glycocollalkalisalze den photographischen Entwicklern zugesetzt. — Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 143062][1]) kommen die Alkalisalze der am Stickstoff alkylierten Glycocolle zur Anwendung. *Op.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Anwendung der Ketonbisulfite für photographische Zwecke. [D. R.-P. Nr. 145398][2]). — An Stelle des bisher gebräuchlichen Alkalisulfits, Bisulfits bzw. Pyrosulfits kommen Ketonbisulfite für photographische Zwecke zur Anwendung. *Op.*

A. L. Lumière und A. Seyewetz. Die Zerstörung des unter dem Namen „dichroitischer Schleier" bekannten photographischen Schleiers[3]). — Der dichroitische Schleier ist durch eine gewisse Fluorescenz gekennzeichnet, welche die organische Substanz der photographischen Platte — die Gelatine — nach der Entwickelung oder nach dem Fixieren zeigt. Er entsteht unter gewissen Bedingungen, die Vff. in einer späteren Arbeit zu veröffentlichen gedenken und besteht aus einer silberreichen Verbindung, die geringe Mengen der organischen Substanz eingeschlossen hat. Der beim Entwickeln entstandene Schleier sitzt mehr an der Oberfläche der Platte, der beim Fixieren gebildete mehr im Inneren. Um den oberflächlichen Schleier zu entfernen, behandelt man die Platte mit nascierendem H_2S, indem man einer Natriumthiosulfatlösung Citronensäure zusetzt. Um den dichroitischen Schleier im Inneren zu beseitigen, eignet sich eine 3 %ige Ammoniumpersulfatlösung. Am besten eignet sich jedoch und ist in beiden Fällen anwendbar die Verwendung einer neutralen Permanganatlösung (1:1000). Das Permanganat löst den Schleier rasch auf. Durch Baden in einer Lösung von Natriumbisulfit wird das ausgeschiedene Superoxyd entfernt. *Op.*

Eduard Valenta. Chemische Vorgänge beim Schwärzen des mit Sublimat gebleichten Silberbildes mit Thiosulfaten[4]). — Ähnlich wie Natriumsulfit wirken auch lösliche Thiosulfite auf das gebleichte Silberbild schwärzend. In dem gebleichten Bild, das nach Jones die Verbindung $Ag.HgCl_2$ enthält, entsteht bei der kurzen Behandlung mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung ein Gemisch von $AgCl$ und Hg. Bei zu langer Einwirkung oder bei Verwendung konzentrierter Lösungen geht das $AgCl$ in Lösung und es hinterbleibt metallisches Hg und geringe Mengen Ag_2S. An Stelle des Natriumthiosulfates empfiehlt Vf. dessen Doppelsalze mit Gold, Silber oder Blei, wodurch eine noch bessere Verstärkung als bei der Verwendung von verdünnter Natriumthiosulfatlösung erzielt wird. *Op.*

Radioaktive Substanzen.

Sklodowska Curie. Untersuchungen über radioaktive Substanzen[5]). — Es wird eine Zusammenfassung der vierjährigen Untersuchungen der Verfasserin auf diesem Gebiete geboten. Nach einem guten historischen Überblick bespricht sie die *Becquerelstrahlen* und

[1]) Patentbl. **24**, 1207. — [2]) Daselbst, S. 1647. — [3]) Monit. scientif. [4] **17**, 393—395. — [4]) Phot. Korr. 1903; Ref. Chem. Centr. **74**, 1397. — [5]) Ann. chim. phys. [7] **30**, 99—144, 145—203, 289—326.

ihre Meßmethoden, sowie die Radioaktivität des Uraniums, des Thoriums und einer größeren Anzahl Mineralien. Man muß zwischen *primärer Radioaktivität* unterscheiden, als einer spezifischen Eigenschaft des Uraniums und des Thoriums, und *induzierter Radioaktivität*, welche durch eine Emanation dieser Elemente verursacht wird. Die Untersuchungen an verschiedenen radioaktiven Mineralien wiesen auf die Gegenwart neuer Elemente hin, von denen das Radium und das Polonium und durch Debierne das Actinium aufgefunden wurden. Genauer untersucht ist nur das Radium, welches ausführlich besprochen wird. Sein Atomgewicht wird zu 225 angegeben. — Es wird weiter die Strahlung der radioaktiven Substanzen besprochen und ihre Zerlegung in α-, β- und γ-*Strahlen* durch ihr Verhalten im magnetischen Felde. Die ablenkbaren β-Strahlen sind elektrisch negativ geladen. Aus dem Verhältnisse der elektrischen Ladung zur Masse der *Elektronen*, durch deren Bewegung die β-Strahlen entstehen, geht hervor, daß dieselben mit den Kathodenstrahlen höchst wahrscheinlich identisch sind. Die γ-Strahlen, welche nicht ablenkbar, aber sehr durchdringend sind, scheinen den Röntgenstrahlen analog zu sein. Es wird dann noch die ionisierende Wirkung der radioaktiven Strahlen auf einige Dielektrika besprochen, ihre Luminescenzwirkungen, die merkwürdige Temperaturerhöhung der Radiumsalze und die chemischen Veränderungen, welche durch sie hervorgebracht werden. Sodann werden die physiologischen Wirkungen erörtert und die Einwirkung der Temperatur auf die Strahlung. — In einer dritten Abhandlung bespricht die Vfn. die induzierte Radioaktivität und die damit im Zusammenhang stehende *Emanation*. Die Aktivitätsabnahme der induzierten Substanzen folgt einer Exponentialformel. Hieran schließt sich eine Erörterung der radioaktiven Lsgg., eine Theorie der induzierten Radioaktivität und die Einwirkung radioaktiven Staubes auf die Instrumente des Laboratoriums. Dann werden die zeitlichen Änderungen der Radioaktivität besprochen und ihre Ursachen. Von den bisher aufgestellten Hypothesen über Radioaktivität konnte bisher keine experimentell bestätigt werden. Den Schluß bildet eine Zusammenfassung der Resultate, welche allein von der Vfn. oder in Gemeinschaft mit einigen anderen Forschern gefunden worden sind. *M.*

William Crookes. Das ultraviolette Radiumspektrum [1]. — Es wird zuerst das Quarzspektroskop ausführlich beschrieben und ein Apparat zur Erzeugung der Funken. Das Radium wurde als reinstes Nitrat verwendet. Die beobachteten Spektra und ihre Linien werden in einer Tabelle und mehreren Photographie festgelegt. *M.*

C. Runge und J. Precht. Über das Funkenspektrum des Radiums [2]. — Reines Radiumbromid von Giesel wurde in eine Platinschlinge eingeschmolzen und zur Erzeugung des Funkens benutzt, der zwischen dieser Schlinge und einem Platindraht als Polen eines Induktoriums von 15 cm Schlagweite übersprang. Das Spektrum wurde mit zwei Rowlandschen Konkavgittern von 6,5 und 1 m Krümmungsradius aufgenommen. Die Messungen und Bestimmungen der Linien werden in einer Tabelle zusammengestellt. Der Charakter des Spektrums ist derjenige der alkalischen Erden. *M.*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 295—304, 403. — [2]) Ann. Phys. **12**, 407—412.

C. Runge und J. Precht. Über das Bunsenflammenspektrum des Radiums [1]). — Ein zu einer kleinen Schlinge gebogener Platindraht wurde durch einen hindurchgeschickten elektrischen Strom glühend gemacht und mit 13 mg reinen $RaBr_2$ berührt. Es bildete sich ein angeschmolzenes Tröpfchen, das nun in den heißesten Teil der Bunsenflamme gebracht und mittels eines Rowlandschen Konkavgitters von 1 m Krümmungsradius spektralanalytisch untersucht wurde. Die blaue Linie 4826 scheint denselben Charakter zu haben, wie die Ba-Linie 5536, die Sr-Linie 4607 und wie die Ca-Linie 4226. Es wurde eine Tabelle für die Linien und Bänder aufgestellt. *M.*

C. Runge und J. Precht. Die Stellung des Radiums im periodischen System nach seinem Spektrum [2]). — Da das Funkenspektrum des Radiums denen der Erdalkalien vollständig analog gebaut ist, so ergibt sich daraus die Zugehörigkeit dieses neuen Elementes zur zweiten Gruppe des periodischen Systems, und zwar berechnet sich das Atomgewicht aus gewissen Regelmäßigkeiten der Hauptlinien der ganzen Gruppe zu 258. *M.*

Frau Curie. Über das Atomgewicht des Radiums [3]). — Die Vfn. hält das von ihr gefundene Atomgewicht des Radiums 225 gegenüber dem viel höheren Werte von Runge und Precht aufrecht. Der Fehler ihrer Bestimmung soll nicht größer als eine Einheit sein. *M.*

F. Rinne. Verwandtschaft von Bromradium und Brombaryum in kristallographischer Hinsicht [4]). — Die Messungen an zwei kleinen Kristallen von Radiumbromid ergaben, daß dasselbe monoklin kristallisiert (1,4485 : 1 : 1,1749, $ac = 65^0\ 24'$). Die Übereinstimmung des $RaBr_2$ mit den Erdalkalibromiden in chemischer, spektroskopischer und kristallographischer Hinsicht weist darauf hin, daß das Radium in die Reihe von Mg, Ca, Sr und Ba gehört. *M.*

F. Giesel. Über Radium [5]). — Das Gas, welches aus Lsgg. von Radiumbromid entwickelt wird, besteht nach Untersuchungen von Bodländer aus Knallgas mit einem Überschuß von Wasserstoff. Es wird das Wasser durch das Radium gleichsam elektrolytisch zerlegt. Dem Defizit an Sauerstoff entspricht eine Entbindung von Brom aus dem Radiumbromid. Es folgt eine Berechnung der auf die Zerlegung des Wassers und des Bromwasserstoffs aufgewandten Energie. *Bdl.*

William Ramsay und Frederick Soddy. Versuche über Radioaktivität und die Bildung von Helium aus Radium [6]). — Die Vff. zeigen, daß die *Edelgase* Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon keine Radioaktivität besitzen, da sie die elektrische Ladung eines Elektroskopes nicht zerstreuen. Ferner bestätigen sie, daß die Emanationen des Radiums und des Thoriums chemisch indifferent sind, und abgesehen von ihrer Radioaktivität sich wie ein Edelgas verhalten. Das Gas, welches sich aus einer Lösung von Radiumbromid in Wasser entwickelt, besteht aus Wasserstoff, Sauerstoff und Helium, und zwar entwickeln 50 mg $RaBr_2$ in einem Tage ungefähr 0,5 ccm. Das Helium bildet

---

[1]) Ann. Phys. **10**, 655—657. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 285—287. — [3]) Daselbst, S. 456—457. — [4]) Centralbl. f. Min. u. Geol. 1903, S. 134—141; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 1307. — [5]) Ber. **36**, 342—347. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 204—207; Physik. Zeitschr. **4**, 651—653.

sich aus der Radiumemanation. Denn eine eingeschmolzene Menge der Emanation ließ vom vierten Tage ab das Heliumspektrum immer deutlicher hervortreten. *M.*

William Huggins und Lady Huggins. Über das Spektrum der freiwilligen Strahlung des Radiums bei gewöhlichen Temperaturen [1]). — Mittels eines Quarzspektroskopes wurde das Spektrum festen, leuchtenden Radiumbromids photographiert, und zwar mit 72 stündiger Exposition. Die Hauptlinien des Funkenspektrums des $RaBr_2$ sind nicht aufzufinden. Wohl aber scheinen einige Linien mit denen des Stickstoffs identisch zu sein. *M.*

William Huggins und Lady Huggins. Weitere Beobachtungen über das Spektrum des freiwilligen Leuchtens des Radiums bei gewöhnlicher Temperatur [2]). — Eine genauere Untersuchung des Spektrums, welches man von dem leuchtenden Radiumbromid erhält, zeigt dessen Übereinstimmung mit dem *Stickstoffspektrum.* Man muß also annehmen, daß die Stickstoffmoleküle unter der Einwirkung von Radiumstrahlen ebenso leuchten können, wie durch elektrische Erregung. *M.*

P. Curie und Laborde. Über die Wärme, welche sich von selbst aus Radiumsalzen entwickelt [3]). — Es wird nochmals gezeigt. daß Radiumsalze kontinuierlich Wärme entwickeln. Ein Grammatom Ra würde pro Stunde 22 500 cal. produzieren. *M.*

C. Runge und J. Precht. Über die Wärmeabgabe des Radiums [4]). — Das Radium gibt außer der strahlenden Energie in Form von Becquerelstrahlen auch noch Wärmeenergie ab, so daß die Temperatur des Radiums und seiner Präparate etwas höher ist als diejenige der Umgebung. Die abgegebene Wärmemenge wurde gemessen, indem einmal die durch 57 mg Radiumbromid hervorgerufene Temperaturdifferenz von $0{,}81^0$ gemessen und dann mittels einer stromdurchflossenen Platinspirale unter gleichen Bedingungen hervorgerufen wurde. Bei einer Zuführung von 3,7 g-cal. pro Stunde wurde dieselbe Differenz von $0{,}81^0$ erhalten. Auf 1 g Radium kommen demnach 105 g-cal. pro Stunde, in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Curie und Laborde. Ein zweiter Versuch wurde nun gemacht, nachdem die Wärmequellen in Bleikapseln eingeschlossen worden waren. Die Becquerelstrahlen werden vom Blei absorbiert und wandeln sich in Wärme um. Die Temperaturdifferenz betrug hier nur $0{,}63^0$, während wiederum 3,7 g-cal. pro Stunde zugeführt werden mußten. Demnach macht die kinetische Energie der vom Radium weggeschleuderten positiv und negativ geladenen Teilchen, wenn sie durch den Bleimantel aufgehalten werden, nur einen sehr geringen Bruchteil der vom Radium entwickelten Wärmeenergie aus. Die kinetische Energie beträgt weniger als 5 Proz. der entwickelten Wärmeenergie. Die Energie der von 1 g Radium in einer Stunde weggeschleuderten Teilchen beträgt also weniger als 5,3 g-cal. $= 2{,}2 \,.\, 10^8$ Erg. Aus diesem Werte berechnen die Vff., daß 1 g Radium durch alle die Teilchen, welche mit mehr als $^1/_{10}$ Lichtgeschwindigkeit abgestoßen werden, in 1000 Jahren einen Massenverlust erleidet, der höchstens

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 72, 196—199. — [2]) Daselbst, S. 409—413. — [3]) Compt. rend. 136, 673—675. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 783—786.

$^1/_2$ mg ist. Wenn die Wärmeentwickelung proportional der vorhandenen Menge Radium ist, so kann man die Wärmetönung zu einer guten Atomgewichtsbestimmung benutzen. Zum Schluß wird noch auf die ungeheuren Energiemengen hingewiesen, welche, wie einst Helmholtz ausgeführt hat, bei einer Umlagerung der kleinsten Teilchen frei werden können. Nähern wir die Elektrizitätsmengen, welche in 1 mg H_2O stecken, von 1 mm Entfernung auf $^1/_2$ mm, so werden 10^{14} kgm frei. Dieser Energievorrat würde $2 \cdot 10^{11}$ Jahre ausreichen, wenn das mg H_2O diese Energie ebenso schnell ausgeben würde wie 1 mg Radium. *M.*

W. Wien. Über die Selbstelektrisierung des Radiums und die Intensität der von ihm ausgesandten Strahlen[1]). — Radium und seine Salze senden sowohl negativ wie auch positiv geladene Teilchen als Becquerelstrahlen aus. Da die positiven Teilchen viel stärker absorbiert werden als die negativen, so muß durch Zurückhalten der positiven in einer für die negativen durchlässigen Hülle diese positiv geladen werden, und die Größe dieser Ladung muß ein Maß für die ausgesandte Strahlung abgeben. Die Energie der Ausstrahlung ist für die negativen Teilchen 8,7 Erg und für die positiven 60 Erg. *M.*

William Ackroyd. Versuche und Beobachtungen mit Radiumverbindungen[2]). — Unter der Einw. des Radiums und seiner Verbb. erlangen viele Salze die Eigenschaft, längere Zeit zu phosphorescieren. Ferner tritt ein Farbenwechsel auf. Ähnliche Erscheinungen werden auch durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur hervorgerufen. *M.*

W. B. Hardy und E. G. Willcock. Über die Oxydationswirkung der Radiumbromidstrahlen, speziell bei der Zersetzung des Jodoforms[3]). — Eine Lsg. von Jodoform in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther u. s. w. färbt sich an der Luft unter der Einw. des Lichtes durch Jodabscheidung dunkel. Eine gleiche Zers. wird auch durch Radiumstrahlen hervorgerufen, und zwar, wie Versuche zeigten, hauptsächlich durch die β-Strahlen und in geringerem Maße auch durch die stark durchdringenden γ-Strahlen. Ähnlich wie diese letzte Strahlengattung wirken auch Röntgenstrahlen auf Jodoform, mit denen sie identisch sein sollen. Während also die β- und γ-Strahlen auf chemische Prozesse, in diesem Falle also auf die Oxydation des Jodoforms einwirken, sollen die α-Strahlen physiologische Prozesse beeinflussen. *M.*

Henri Becquerel. Über die magnetische Ablenkbarkeit und Natur gewisser Strahlen, welche vom Radium und Polonium ausgesandt werden[4]). — Es werden die Versuche Rutherfords bestätigt, welcher gefunden hatte, daß die bisher durch das magnetische Feld als nicht ablenkbar betrachteten α-Strahlen des Radiums und Poloniums doch eine geringe Ablenkbarkeit besitzen und zwar im entgegengesetzten Sinne wie die β-Strahlen. Diese α-Strahlen sind mit den Kanalstrahlen vergleichbar. Die Rutherfordsche Annahme, daß in diesen Strahlen Elektronen von größerer Masse und geringerer Geschwindigkeit mit positiven Ladungen bewegt werden, ist sehr wahrscheinlich. *M.*

---

[1]) Physik. Zeitschr. **4**, 624—626. — [2]) Chem. News **88**, 205—206. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 200—204. — [4]) Compt. rend. **136**, 199—203.

Henri Becquerel. Über eine Eigenschaft der α-Strahlen des Radiums[1]. — Der Vf. teilt die Becquerelstrahlen, welche vom Radium, Polonium und Thorium ausgesendet werden, in α-, β- und γ-Strahlen ein, welche den Kanal-, den Kathoden- und den X-Strahlen entsprechen sollen. Die α-Strahlen, welche durch ein magnetisches Feld abgelenkt werden, sind homogen. Die für die β-Strahlen gültige Beziehung $R.H = m/e.v$ konnte für die α-Strahlen nicht bestätigt werden. Es wird dann untersucht, ob die Ggw. von Luft die Ursache der Veränderung des Produktes R.H ist. Es scheint, als ob die elektrische Ladung der α-Strahlen sich in der Luft zerstreut, da diese durch die α-Strahlen ionisiert wird. *M.*

R. J. Strutt. Über die sehr durchdringenden Radiumstrahlen[2]. — Die Ionisation verschiedener Gase, welche durch die *γ-Strahlen* des Radiums veranlaßt wird, ist ebenso groß wie die durch die α- und β-Strahlen verursachte. Jedoch verhalten sich die Röntgenstrahlen etwas anders, da sie stärker zu ionisieren vermögen. Möglicherweise sind die γ-Strahlen Röntgenstrahlen, welche sich durch Auftreffen von β-Strahlen auf einen festen Körper bilden. *M.*

E. Rutherford. Die magnetische und elektrische Ablenkung der leicht absorbierbaren Radiumstrahlen[3]. — Die α-Komponente der Radiumstrahlen wird durch ein magnetisches Feld abgelenkt, wenn auch nur sehr schwach und im entgegengesetzten Sinne wie die β-Strahlen. Demnach sind die α-Strahlen positiv geladen. Das Verhältnis der Ladung eines Teilchens, aus deren Bewegung die Strahlen resultieren, zu seiner Masse ist ungefähr $6 . 10^3$ und die Geschwindigkeit $V = 2{,}5 . 10^9$ cm. Demnach sind die α-Strahlen den Goldsteinschen Kanalstrahlen ähnlich. *M.*

P. Curie. Über die induzierte Radioaktivität und über die Radiumemanation[4]. — Die induzierte Radioaktivität, welche durch Bestrahlung mit Ra hervorgebracht wird, verliert ihre Wirksamkeit nach der Formel $J = J_0 . e^{-\frac{t}{\theta}}$, wo $\theta = 4{,}97 . 10^5$ Sek. ist. Die Strahlung geht auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes nach vier Tagen zurück. Das Gesetz gilt für Temperaturen zwischen 450° und —180°. Im Gegensatz zu Rutherford, welche der Emanation einen materiellen Charakter zuschreibt, nimmt P. Curie an, daß diese „Emanation" eine spezifische Energieart ist, welche von den radioaktiven Körpern ausgesandt wird. Beim Radium ist diese Energieform durch die Zeitkonstante des Exponentialgesetzes charakterisiert. Vf. stellt die Hypothese auf, daß die radioaktiven Substanzen keine Strahlen, sondern nur Emanation aussenden. Bei festen Radiumsalzen wird diese Emanation schon an dem Entstehungsort in Becquerelstrahlung verwandelt, während sie sich in Lsgg. weiter verbreiten und Veranlassung zur induzierten Radioaktivität geben kann. *M.*

P. Curie und J. Daune. Über das Verschwinden der durch Radium in festen Körpern induzierten Radioaktivität[5]. — Die indu-

[1] Compt. rend. **136**, 1517—1522. — [2] Lond. R. Soc. Proc. **72**, 208—210. — [3] Physik. Zeitschr. **4**, 235—240. — [4] Compt. rend. **136**, 223—226. — [5] Daselbst, S. 364—366; Physik. Zeitschr. **4**, 314—318.

zierte Radioaktivität, welche bei festen Körpern durch die Radiumemanation hervorgerufen wird, vermindert sich nach der Gleichung $J = J_0 . e^{-\frac{t}{\theta}}$, wo $\theta = 2400$ Sek. ist. Nach 28 Sek. hat sich die Aktivität auf die Hälfte vermindert, während dieser Wert bei der Emanation erst nach vier Tagen erreicht wird. Die Gesetzmäßigkeit der Inaktivierung ist von der spez. Natur der festen Stoffe unabhängig. Die induzierte Aktivität kann auch auf andere Substanzen übertragen werden. *M.*

P. Curie und J. Daune. Über die Radiumemanation und ihren Diffusionskoëffizienten gegen Luft[1]). — Es werden die Rutherfordschen Untersuchungen über die Emanation des Radiums bestätigt, welche sich wie ein radioaktives Gas verhält. Die Strahlungsintensität der in einem Glase eingeschlossenen Emanation nimmt nach der Formel $J = J_0 e^{-bt}$ ab, wo $b = 2{,}01 . 10^{-6}$ ist. Steht das Glasgefäß durch eine Kapillare mit der Atmosphäre in Verb., so nimmt b einen anderen Wert b' an, und die Differenz $b' - b = a$ ist auf die Diffusion der Emanation in die Luft zurückzuführen. Der Diffusionskoëffizient K ergab sich hieraus zu 0,100 C.-G.-S. bei 10°, in guter Übereinstimmung mit dem von Rutherford und Brooks gefundenen Werte 0,08. Auch in anderen Beziehungen verhält sich die Emanation wie ein Gas. Verbindet man das mit Emanation gefüllte Glasgefäß mit einem anderen indifferenten, so verteilt sich die Emanation auf beide, und die Intensität nimmt ab nach der Gleichung $\frac{J_1}{J'} = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$, wo v_1 und v_2 die Volumina sind. Erhitzt man dann das eine Glas, so tritt eine Verschiebung der Intensität ein, und zwar nimmt das kalte Gefäß zu, so daß sich also auch hier die Emanation wie ein Gas verhält. *M.*

W. B. Hardy und H. K. Anderson. Über die Lichtempfindung, welche durch Radiumstrahlen erzeugt wird, und über eine Beziehung zum Sehpurpur[2]). — Die Vff. haben die Erscheinung näher studiert, daß wenige Milligramme eines Radiumsalzes in der Dunkelheit diffuses Licht auszusenden scheinen. Dies ist hauptsächlich den β- und γ-Strahlen zuzuschreiben, welche auf die Retina einwirken. Setzt man die frischen Augenlinien von Schafen, Ochsen oder Kaninchen der Einw. von Radiumstrahlen aus, so gibt die Retina einen starken Schein, die Cornea und die Glasflüssigkeit einen schwächeren, während die Sklerotica nur unmerkbar leuchtet. *M.*

William Crookes. Gewisse Eigenschaften der Radiumemanation[3]). — Die Emanation des Radiums setzt sich aus drei Komponenten zusammen. Der erste Teil ist analog den Kathodenstrahlen. Es sind Elektronen, die durch das magnetische Feld abgelenkt werden. Sie werden vom Radium mit einer Geschwindigkeit ausgesandt, welche $^2/_3$ so groß ist wie diejenige des Lichtes. Der zweite Teil der Radiumemanation wird durch ein magnetisches Feld von gewöhnlicher Stärke nicht abgelenkt und durchdringt im Gegensatz zu der ersten Komponente keine materiellen Hindernisse. Die dritte Komponente besitzt ebenso wie die erste ein großes Durchdringungsvermögen, ist aber im

[1]) Compt. rend. **136**, 1314—1316. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 393—398. — [3]) Chem. News **87**, 241; Lond. R. Soc. Proc. **71**, 405—408.

magnetischen Felde nicht ablenkbar. Die ablenkbaren Strahlen lassen den Baryumplatincyanürschirm stark, den Zinksulfidschirm aber nur schwach phosphorescieren, während es sich mit den nicht ablenkbaren Strahlen umgekehrt verhält. Nähert man einem derartigen Schirm eine Nadel, deren Spitze mit etwas Radiumsalz versehen ist, so bemerkt man unter dem Mikroskop, daß einzelne Punkte des bestrahlten Schirmes scintillieren. Der App. wird deshalb *„Spinthariskop"* genannt. *M.*

William Crookes und James Dewar. Bemerkung über die Wirkung tiefer Kälte auf die Radiumemanation [1]). — Das *Scintillieren* eines für radioaktive Substanzen empfindlichen Schirmes vermindert sich mit abnehmender Temperatur und ist bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht mehr zu bemerken. Befindet sich der Schirm in einer Wasserdampfatmosphäre, so ist das Scintillieren noch zu bemerken und vermindert sich auch nicht, wenn durch Kondensieren des Wasserdampfes mittels flüssiger Luft in dem App. ein Vakuum entsteht. Zum Schluß werden die Versuche von Rutherford und Soddy bestätigt, welche die Emanation des Radiums durch starke Abkühlung verflüssigt hatten. *M.*

Henri Becquerel. Über die scintillierende Phosphorescenz, welche gewisse Substanzen unter der Wirkung von Radiumstrahlen aufweisen [2]). — Wenn man eine Spur Radiumsalz sehr dicht an einen phosphorescierenden Zinksulfidschirm bringt, und die phosphorescierende Stelle durch eine Lupe oder ein Mikroskop betrachtet, so bemerkt man leuchtende Punkte, welche rasch erscheinen und verschwinden. Der Anordnung wurde von Crookes daher der Name „Sphintariskop" gegeben. Bei genügenden Mengen Substanz tritt die Erscheinung auch im Vakuum und bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs auf. Bei der Zerlegung der Becquerelstrahlen im magnetischen Felde zeigte es sich, daß die Scintillation hauptsächlich durch die α-Strahlen hervorgebracht wird, während die β-Strahlen die Phosphorescenz hervorrufen. Die Erscheinungen hängen ferner noch von den Substanzen ab, auf welche das Radium einwirkt. Kaliumuraniumsulfat leuchtet besonders unter der Einwirkung der β-Strahlen, Baryumplatincyanür sowohl durch α- wie auch durch β-Strahlen, während die Sidotsche Blende und der Diamant hauptsächlich auf α-Strahlen reagiert. *M.*

Th. Tommasina. Über die Scintillation phosphorescierenden Schwefelzinks in Gegenwart von Radium, welche man durch elektrische Entladungen wiederbelebt hat [3]). — Die Untersuchungen bestätigen die Becquerelsche Hypothese, daß das Scintillieren auf Zerspaltungen zurückzuführen ist, welche auf dem kristallinischen Lichtschirm durch Einwirkung der α-Strahlen hervorgerufen werden. *M.*

A. Becker. Über die Leitfähigkeit fester Isolatoren unter dem Einfluß von Radiumstrahlen [4]). — Setzt man feste Isolatoren der Einw. von Radiumstrahlen aus, so wird ihr elektrischer Widerstand etwas herabgesetzt, analog wie es bei Gasen stattfindet. Der Leitungsstrom in derartig bestrahlten Isolatoren ist geringer als der in Gasen, gehorcht aber ähnlichen Gesetzen und seine Größe ist proportional der benutzten

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 69—71. — [2]) Compt. rend. **137**, 629—634. — [3]) Daselbst, S. 745—747. — [4]) Ann. Phys. **12**, 124—143.

Spannung. Die Nachwirkung der Bestrahlung ist bei festen Isolatoren eine viel längere als bei Gasen. *M.*

Henri Becquerel. Leitfähigkeit und Restionisation in festem Paraffin unter dem Einfluß der Radiumstrahlen [1]). — Wenn festes Paraffin unter dem Einflusse von Radiumstrahlen steht, so erhöht sich seine elektrische Leitfähigkeit. Nach Entfernung der radioaktiven Substanz sinkt die Leitfähigkeit langsam, behält aber noch nach einer halben Stunde einen merklichen Wert. Demnach bringen Becquerelstrahlen in festen dielektrischen Körpern Eigenschaften hervor, die denen durch X-Strahlen hervorgerufenen sehr ähnlich sind. *M.*

Edmond van Aubel. Einwirkung der radioaktiven Körper auf die elektrische Leitfähigkeit des Selens [2]). — Wasserstoffsuperoxyd und Terpentinöl, welche auf die photographische Platte einwirken, bewirken auch eine Verminderung des elektrischen Widerstandes des Selens. Diese Substanzen scheinen also ebenfalls eine Art Strahlung auszusenden. *M.*

F. Kohlrausch. Beobachtungen an Becquerelstrahlen und Wasser [3]). — Es wurde beobachtet, daß die von einem Radium-Baryumbromid ausgehenden Becquerelstrahlen bei ihrem Durchgang durch reines Wasser dessen *Leitfähigkeit* etwas erhöhten. Von dem Ausgangswerte $1{,}1 . 10^{-6}$ bei 16^0 stieg die Leitfähigkeit infolge der Bestrahlung nach je zwei Tagen um $0{,}01 . 10^{-6}$. *M.*

W. B. Hardy. Einfluß von Elektronen auf colloidale Lösungen [4]). — In einem elektrischen Felde wandert gereinigtes *Blutglobulin* in essigsaurer Lsg. von der Anode zur Kathode, in alkalischer Lsg. jedoch umgekehrt. Läßt man auf die Lsg. Radiumstrahlen einwirken, so wird die elektronegative Lsg. gelblich und undurchsichtig, die positive beweglicher und weniger opalisierend. *M.*

Ernst Dorn. Eine merkwürdige Beobachtung mit Radium [5]). — Ein zugeschmolzenes Glasröhrchen mit 30 mg $RaBr_2$ sollte nach sechs Monaten geöffnet werden. Als das Glasmesser angesetzt wurde, durchbrach ein elektrischer Funken mit hörbarem Geräusch das Glas. Als Erklärung wird angenommen, daß die negativen Elektronen sich durch das Glas entfernt haben, während die positiven zurückblieben und so positive Elektrizität anhäuften. *M.*

Robert Geigel. Über Absorption von Gravitationsenergie durch radioaktive Substanz [6]). — An einer Wage wird an den einen Wagebalken ein Bleikügelchen gehängt und ins Gleichgewicht gebracht. Bringt man dann unter dieses Bleikügelchen radioaktive Substanz (von de Haën), so tritt ein scheinbarer Gewichtsverlust der Bleikügelchen auf. Wog die Kugel 6,5 g und befand sich die radioaktive Substanz 1,1 cm darunter, so lag der Gewichtsverlust zwischen 0,0377 und 0,0599 mg. Die Höhe des Gewichtsverlustes ist abhängig von der Vorgeschichte des radioaktiven Stoffes, ob derselbe geschüttelt oder mit Metall umgerührt u. s. w. ist. Diese Erscheinung kann möglicherweise

[1]) Compt. rend. **136**, 1173—1177. — [2]) Daselbst, S. 929—930. — [3]) Ber. Phys. Ges. **5**, 261—262. — [4]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, III, 201; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 1357. — [5]) Physik. Zeitschr. **4**, 507—508. — [6]) Ann. Phys. [4] **10**, 429—435.

daher rühren, daß die Gravitationsenergie von der Erde nach der Bleikugel auf ihrem Wege durch den radioaktiven Stoff von diesem absorbiert wird. *M.*

W. Kaufmann. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn R. Geigel: „Über die Absorption von Gravitationsenergie durch radioaktive Substanz" [1]). — Es wird gezeigt, daß die von Geigel beobachteten Gewichtsdifferenzen nicht von den radioaktiven Stoffen herrühren, sondern von kleinen Luftströmungen, welche durch die Erwärmung der Substanz mit den Fingern hervorgebracht werden. *M.*

Carl Forch. Bewirken radioaktive Substanzen eine Absorption von Gravitationsenergie [2])? — Entgegen der Geigelschen Behauptung wird durch radioaktive Substanzen keine Absorption von Gravitationsenergie bewirkt. *M.*

Carl Forch. Weitere Versuche zur Frage: „Bewirken radioaktive Substanzen eine Absorption von Gravitationsenergie" [3])? — Es wird noch einmal konstatiert, daß die beobachteten Gewichtsänderungen nicht der radioaktiven Substanz zuzuschreiben sind, sondern vor allem Temperaturschwankungen und Auftriebsänderungen, welche durch das aus dem $RaBr_2$ entweichende Brom verursacht sind. *M.*

Fr. Wallstabe. Über die Diffusion von Radium-Emanation in Flüssigkeiten [4]). — Es wurde der *Diffusionskoëffizient* der Radiumemanation bei Wasser zu $k = 0{,}066$ cm^2/Tag und bei Phenol $k = 0{,}373$ cm^2/Tag bestimmt. Daraus ergibt sich die obere Grenze des Molekulargewichtes der Emanation noch höher als 100, welcher Wert von Rutherford gefunden worden war. *M.*

John Harden. Über das Leuchten des Urannitrates [5]). — Wird Urannitrat in einer Glasröhre geschüttelt, so leuchtet es beim Auftreffen auf die Glaswand auf. Diese Erscheinung ist unabhängig von dem umgebenden Gase, also keine Oxydationserscheinung. Ferner vermag Urannitrat in einer nicht evakuierten Röhre den sogen. „Geißlereffekt" hervorzurufen. *M.*

W. Marckwald. Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende. III. [6]). — Das Radiotellur, welches man durch Behandeln der radioaktiven Bi-Chloridlsg. aus Joachimsthaler Pechblende mit $SnCl_2$ erhält, besteht fast vollständig aus reinem Tellur. Verwandelt man dies Radiotellur in das Chlorid und fällt mehrere Male aus nicht zu stark salzsaurer Lsg. durch Hydrazinchlorhydrat, so erhält man fast inaktives Te, während sich aus dem Filtrate durch einige Tropfen $SnCl_2$ ein sehr stark aktiver dunkler Niederschlag abscheiden läßt. Diese aktive Substanz löst sich in kalter verd. HNO_3 und geht durch Abdampfen und Aufnehmen mit HCl in das Chlorid über, aus dessen Lsgg. man es durch Eintauchen von Metallplatten auf diesen niederschlagen kann. Mit dem Curieschen Polonium ist das Radiotellur nicht identisch. *M.*

Frau Curie. Über den radioaktiven Stoff „Polonium" [7]). — Die Vfn. wendet sich gegen Marckwalds Behauptung, daß das „Polonium"

---

[1]) Ann. Phys. **10**, 894—896. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 318—319. — [3]) Daselbst, S. 443—445. — [4]) Daselbst, S. 721—722. — [5]) Daselbst, S. 306—307. — [6]) Ber. **36**, 2662—2667. — [7]) Physik. Zeitschr. **4**, 234—235.

nur radioaktives Bi sei. Es scheint vielmehr Bi zu sein, das mit einem radioaktiven Stoff gemischt ist, den man konzentrieren kann. *M.*

F. Giesel. Über Polonium[1]). — Aus den Bi-Salzen von Uranmineralien kann man durch Behandeln des Hydroxyds mit HNO_3 häufig einige gelbliche Flocken erhalten, welche phosphorescieren und nur α-Strahlung besitzen. Aus der Lsg. wird durch H_2O Bi-Subnitrat abgeschieden, das ebenfalls nur α-Strahlen aussendet, während in der Mutterlauge eine Substanz mit β-Strahlen zurückbleibt. Legt man in die Bi-Chloridlösung, welche nach Curie gereinigt ist, ein Stücken Bi, Pt oder Pd, so verändert sich dieses nicht, wird aber nach einigen Tagen sehr stark aktiv. Gleiche Resultate geben ältere Poloniumpräparate (i. e. induzierte Bi-Salze). Die α- und die β-Strahlung des zerlegten Poloniums läßt sich leicht nachweisen, da diese nur auf Zinksulfid-, jene nur auf Baryumplatincyanürschirme wirkt. *M.*

F. Giesel. Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums[2]). — Die Marckwaldsche Beobachtung der Radioaktivierung eines Bi-Stäbchens durch eine salzsaure Lsg. radioaktiven Bi (Poloniums) wird mit der Einschränkung bestätigt, daß auf dem Bi kein Niederschlag zu erkennen war. Auch Pt und Pd wird durch diese Poloniumlösungen induziert. Man kann nun dem Bi- und den Pt-Metallen durch vorübergehende Berührung mit Ra-Salzen Eigenschaften erteilen, die denen des Poloniums vollständig gleichen. Die α-Strahlung der induzierten Metalle scheint konstant zu sein. Zum Schluß wird die Curiesche Beobachtung bestätigt, daß die Temperatur in einem Gefäße mit $RaBr_2$ etwa 5^0 höher ist als in der Umgebung. *M.*

Henri Becquerel. Über die Strahlung des Poloniums und über die sekundäre Strahlung, welche durch diese verursacht wird[3]). — Die Poloniumstrahlen unterscheiden sich von denjenigen des Radiums durch die Abwesenheit von Strahlen, die den Kathodenstrahlen ähnlich sind. Ein Teil der Strahlen wird, wie die α-Strahlen des Radiums, durch ein starkes magnetisches Feld nur wenig abgelenkt. Die Poloniumstrahlen sind durch die starke Absorbierbarkeit charakterisiert. Aber daneben existieren auch noch solche von starker Durchdringungsfähigkeit, welche selbst noch durch Glimmer hindurch auf die photographische Platte einwirken. Diese Strahlen erregen wiederum andere Strahlen sekundären Charakters. Das Uran sendet keine α-Strahlen aus. *M.*

F. Giesel. Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium[4]). — Aus der Pechblende kann man zugleich mit den Edelerden eine radioaktive Substanz abscheiden, welche die Wirkungsweise des Th in erhöhtem Maße zeigt, aber im Gegensatz zum ThX Rutherfords innerhalb eines halben Jahres nichts von seiner Strahlung und Emanation verloren hatte. Die Radioaktivität des Th kann demnach auch eine andere Erklärung als die Rutherfordsche finden. Man findet die neue radioaktive Substanz in der Cer-Gruppe und gewinnt das Rohmaterial nach Abscheidung der Schwermetalle durch K_2SO_4. In der Lösung des K-Doppelsalzes wird durch H_2O_2 eine ziemlich

[1]) Ber. **36**, 728—729. — [2]) Daselbst, S. 2368—2370. — [3]) Compt. rend. **136**, 977—982. — [4]) Ber. **36**, 342—347.

aktive und emanierende Fällung bewirkt. Aus dem Oxalat läßt sich durch oxalsaures Ammoniak keine nachweisbare Th-Menge extrahieren. Aber das so behandelte Oxalat gibt merkwürdigerweise eine sehr starke Emanation. Es scheint ein neues Element vorzuliegen, das hauptsächlich durch La verunreinigt ist. Die Strahlung der Substanz ist durch den Magneten teilweise ablenkbar und scheint mit der Zeit zuzunehmen. Die Emanation ist proportional der Strahlungsintensität. Glühen zerstört die Emanationsfähigkeit nicht. Bemerkenswert ist die Phophorescenz, die starke und schnelle induzierende Wirkung und die eigentümliche Wirkung der Strahlen, welche vielleicht den Kanalstrahlen ähnlich sind und vorläufig E-Strahlen genannt werden sollen. Aus Lösungen von $RaBr_2$ in H_2O entwickelt sich konstant ein Gas, das nach Bodländer zu 78 Proz. aus H_2 und zu 17 Proz. aus O_2 besteht. Es findet also eine Art Elektrolyse statt. *M.*

E. Goldstein. Über einige Versuche mit dem Gieselschen Emanationskörper[1]). — Vf. stellte Versuche mit der radioaktiven Substanz an, welche Giesel aus der Pechblende gewonnen hat und die ihrem Charakter nach dem Cer sehr nahe zu stehen scheint. Auf die Emanation dieses Körpers wird von Luft eine sehr starke Absorption ausgeübt, so daß die Wirkung auf einen sensiblen Schirm im Vakuum sich über bedeutend weitere Strecken erstreckt. Die Emanation pflanzt sich mit endlicher Geschwindigkeit fort. Für die Auffassung der Emanation als Gas spricht das Schwächerwerden des Leuchtens, wenn man die Röhre mit der Emanation öffnet. Für eine energetische Auffassung (Elektronen) sprechen dagegen die Gieselschen Beobachtungen. Die Aktivität der Emanation nimmt rasch ab. Mittels Spektralröhren wurde nachgewiesen, daß die Emanation das Vakuum nicht verringert. Kühlt man die Emanation ab, so leuchtet eine Zone von bestimmter Temperatur, die höher liegt als die der flüssigen Luft, am kräftigsten, doch nur so lange, als neue Emanation zugeführt wird. Mit der Radiumemanation ist diese Emanation nicht identisch. *M.*

George F. Barker. Radioaktivität von Thormineralien[2]). — Nach einem geschichtlichen Rückblick über die Untersuchungen auf diesem Gebiete berichtet der Vf. über eigene Untersuchungen, welche er an verschiedenen Thormineralien angestellt hat. Mittels der photographischen Methode konnte er nachweisen, daß Uraninit, Gummit, Autumit, Euxenit, Thorit, Samarskit und Orangit mehr oder weniger stark radioaktiv waren. Entgegen den Angaben von Hofmann und Zerban, welche die Radioaktivität dieser Mineralien auf einen Urangehalt zurückführen, konnte bei *uranfreien Thorpräparaten* in jedem Falle Aktivität nachgewiesen werden, so daß Thorium nicht sekundär, sondern primär aktiv ist. *M.*

K. A. Hofmann und F. Zerban. Über radioaktives Thor[3]). — Die Radioaktivität von Thorpräparaten aus verschiedenen uranhaltigen Mineralien ist proportional dem Verhältnisse des Urangehaltes zum Thoriumgehalt. Diese Radioaktivität verliert sich jedoch mit der Zeit, und zwar sinkt die α-Strahlung bis zu dem Werte der Uranpräparate

[1]) Ber. Phys. Ges. 5, 392—403. — [2]) Sill. Amer. J. 16, 161—168. — [3]) Ber. 36, 3093—3096.

herab, während die β-Aktivität nur noch minimal ist. Dieser aktive Rest kann auch durch sehr starkes Erhitzen nicht beseitigt werden. Reines Th und seine Salze sind nicht radioaktiv, da aus völlig uranfreien Mineralien nur inaktive Th-Präparate erhalten wurden. Der Gadolinit, aus dem dieses inaktive Th erhalten wurde, verglimmte beim Erhitzen plötzlich. Das Debiernesche Actinium, welches aus den Sodafällungen der Urannitratmutterlaugen gewonnen wurde, verliert seine Aktivität nicht merkbar innerhalb eines Jahres. Es ist dem Th außerordentlich ähnlich und unterscheidet sich von dem Emanationskörper Giesels[1]) durch die Fällbarkeit mit Thiosulfat und die Löslichkeit in oxalsaurem Ammonium. Das Äquivalentgewicht des Actiniums wurde zu 63,32 gefunden, während dasjenige des Thoriums gleich 58,1 ist. Es ist also noch fraglich, ob im Actinium ein neues Element vorliegt. *M.*

F. Zerban. Notiv zur Mitteilung über radioaktives Thor[2]). — Im Gegensatz zu Barker, welcher radioaktives Thor auch aus uranfreien Monazitsanden von Brasilien und von Nord-Carolina abgeschieden hatte, findet der Vf., daß alle Monazitproben aus diesen Gegenden Uran enthalten. Daher findet sich in allen Mineralien, welche aktive Thorpräparate liefern, auch Uran, während inaktives Thor bisher nur aus uranfreiem Gadolinit, sowie Orthit und Yttrotitanit erhalten werden konnte. *M.*

F. v. Lerch. Über die induzierte Thoraktivität[3]). — Das Thorium sendet Becquerelstrahlen aus, und daneben noch eine „Emanation", welche sich wie eine riechende Substanz im Raume verbreitet. Diese Emanation ist nach Rutherford die Ursache der induzierten Radioaktivität. Die induzierte Radioaktivität, welche verschiedene Metalle durch Einwirkung von Thoriumpräparaten erlangen, nimmt mit der Zeit ab, wie durch Messung der Beeinflussung der Leitfähigkeit von Luft festgestellt werden konnte, und zwar ist dieser Abfall für alle Metalle durch dasselbe Exponentialgesetz $J = J_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ bedingt. Durch Pd scheint die Emanation absorbiert zu werden, und sie scheint im übrigen auch an den Ionen zu haften, da die gelösten und dann wieder gefällten Metalle stets aktive Niederschläge gaben. Durch Elektrolyse wird aus induzierten Lösungen die Aktivität auf der Kathode niedergeschlagen. Taucht man in die induzierte Lösung Metalle, so werden Cu, Sn, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn, Mg, Al aktiv; dagegen wurden Pt, Pd und Ag nicht induziert. Die Aktivität scheint in mehrere Teile zerlegt werden zu müßen, und zwar steht der Hauptbestandteil in der Spannungsreihe zwischen Cu und Pb. Bei Cu und Ag wird durch die induzierte Aktivität eine Art Überspannung hervorgerufen. Es ergibt sich aus alledem, daß die Natur der Aktivität höchst wahrscheinlich eine materielle ist. *M.*

A. Debierne. Über die induzierte Radioaktivität, welche durch Actinium hervorgerufen wird[4]). — Die Verbindungen des Actiniums induzieren ebenso wie die Radiumverbindungen Körper, welche sich in ihrer Nachbarschaft befinden. Im Gegensatz jedoch zum Ra, dessen

[1]) Ber. **36**, 342—347. — [2]) Daselbst, S. 3911—3912. — [3]) Ann. Phys. [4] **12**, 745—766. — [4]) Compt. rend. **136**, 446—449.

Aktivität in allen Punkten der Umgebung gleich stark ist, wirkt die durch Act. erzeugte temporäre Aktivität am stärksten in der Nähe des Präparates selbst. Es wird das Gas, welches die aktivierende Substanz umgibt, aktiviert und kann dann durch einen Luftstrom hinweggeführt werden. Im Vakuum ist jedoch die Radioaktivität in allen Punkten gleichmäßig. Die durch das Act. induzierte Aktivität nimmt nach derselben Formel ab, wie diejenige des Ra und unterscheidet sich durch die Zeitkonstante. Von den radioaktiven Körpern sollen aktivierende Ionen (Rutherfords Emanation) ausgesandt werden, welche ihre Energie mit der Zeit erschöpfen. *M.*

A. Debierne. Über die Produktion induzierter Radioaktivität durch Actinium [1]). — Vf. zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß eine besondere Strahlungsart existiert, welche die bestrahlten Körper temporär radioaktiv macht, und nennt sie die *aktivierende Strahlung*. *M.*

K. A. Hofmann und V. Wölfl. Das radioaktive Blei als primär wirksamer Stoff [2]). — Aus den Uranmineralien erhält man radioaktive Bleisalze, deren aktive Bestandteile durch Extrahieren des Chlorides mit verd. Salzsäure in den löslichen Fraktionen angereichert werden können. Ferner sind die bei der Zersetzung des Na-Thiosulfatdoppelsalzes zuerst ausfallenden Sulfide sehr stark aktiv. Einen Teil des Bleis, welcher diese Substanz begleitet, kann man durch mehrmalige Extraktion mit einem Gemisch von 4 Proz. Salzsäure, verd. Schwefelsäure und A. entfernen, indem man dann aus den Filtraten durch NH_3 und $(NH_4)_2S$ ein sehr stark aktives braunes Sulfid ausfällt. Mit Bi scheint der Körper nicht identisch zu sein, und ebenso unterscheidet er sich vom Polonium. Die Vf. nehmen an, daß die Radioaktivität der Bleisalze durch ein primär wirkendes Prinzip verursacht wird, das dem gewöhnlichen Pb analytisch nahe steht und sowohl α- wie auch β-Strahlen produziert. Metalle, welche in eine Lösung des radioaktiven Bleis hineingehängt werden, zeigen nach einiger Zeit induzierte Radioaktivität. *M.*

A. Korn und E. Strauß. Über die Strahlungen des radioaktiven Bleis [3]). — Setzt man radioaktive Bleipräparate der Einwirkung von Kathodenstrahlen aus, so wird ihre photographische Wirksamkeit deutlich verstärkt. Bei inaktiven Bleipräparaten gelingt dies nicht, so daß man es hier nur mit einer Beeinflussung der Radiobleisalze zu tun hat. Die Elektrizität zerstreuende Wirkung wird im allgemeinen nicht parallel mit der photographischen Wirksamkeit geändert. Die Vff. unterscheiden bei radioaktiven Stoffen zwei Wirkungen, nämlich die Lösung einer feinen, materiellen Substanz in der umgebenden Luft, welche keine Durchdringungsfähigkeit besitzt, von einem magnet. Felde nicht abgelenkt und von Kathodenstrahlen nicht verstärkt wird, und zweitens eine Strahlung, welche durchdringend ist, auf die photographische Platte wirkt und durch Kathodenstrahlen verstärkbar ist. Die Elektrizitätszerstreuung ist eine Wirkung erster Art und kann durch Auflösen und Fällen aus verd. Lsg. geschwächt werden. Bei diesen geschwächten Radiobleipräparaten werden durch Kathodenstrahlen beide Wirkungen verstärkt. *M.*

---

[1]) Compt. rend. **136**, 671—673. — [2]) Ber. **36**, 1040—1047. — [3]) Ann. Phys. [4] **11**, 397—404; Compt. rend. **136**, 1312—1313.

G. T. Beilby. Steigerung chemischer Einwirkung durch die Emanationen von Gold und Platin[1]). — Erhitzt man ein Stückchen Gold oder Platin auf einem Glasstreifen mittels Leuchtgas auf etwa 500°, so bildet sich um das Metall ein Ring, welcher aus den Zersetzungsprodukten des Glases besteht. Diese Zersetzung soll davon herrühren, daß die erhitzten Metalle Partikelchen aussenden, durch deren Energie die Zersetzung des Glases bewirkt wird. Es scheint also von erhitztem Gold oder Platin eine aktive Emanation auszugehen. *M.*

J. Elster und H. Geitel. Über die durch radioaktive Emanation erregte scintillierende Phosphorescenz der Sidot-Blende[2]). — Das Scintillieren, welches ein durch ein Mikroskop beobachteter Schirm von Sidot-Blende unter der Einw. von Becquerelstrahlen zeigt, wird auch durch die radioaktive Emanation des Erdbodens bewirkt, wie die Vff. schon vor einiger Zeit beobachtet hatten, wenn man den Schirm in einer derartigen Atmosphäre mehrere Stunden lang auf hohem (2000 V) negativem Potential hält. Luft, welche durch Thoriumhydroxyd „infiziert" worden war, ergab bessere Resultate als die gewöhnliche Bodenluft. *M.*

J. Elster und H. Geitel. Über die radioaktive Emanation in der atmosphärischen Luft[3]). — Im ersten Teile dieser Abhandlung wird gezeigt, daß die in der Luft enthaltene radioaktive Substanz aus dem Erdboden stammt. Im zweiten Teile wird auf die Abhängigkeit der Radioaktivität der Luft vom Barometerstand, von der Temperatur, von der Windrichtung hingewiesen. *M.*

A. Gockel. Über die Emanation der Bodenluft[4]). — Vf. hat die Leitfähigkeit von verschiedenen Luftproben seiner Umgebung bestimmt. Es ergab sich, daß die Leitfähigkeit der Bodenluft und der Zimmerluft dieselbe war. Wahrscheinlich ist dieser Umstand dem Boden zuzuschreiben, der in Freiburg (Schweiz) aus Süßwassermolasse besteht. *M.*

R. Börnstein. Einige Versuche über Elektrizitätszerstreuung in Luft[5]). — Im Anschluß an die Arbeiten von Elster und Geitel u. a. untersucht Vf. die Elektrizitätszerstreuung in Luftproben verschiedenen Ursprungs. Die Kellerluft eines Hauses in Wilmersdorf besaß größere Leitfähigkeit als entsprechende Zimmerluft. Luft, welche 1 bis 2 m tief aus dem dortigen Boden entnommen war, besaß eine 20 mal so große Leitfähigkeit. Durch Berühren mit dem dortigen Grundwasser konnte die Leitungsfähigkeit der Luft nicht merklich beeinflußt werden, solange eine begrenzte Wassermenge zur Wirkung kam. Kam aber eine fortwährend erneuerte Wassermenge zur Verwendung, so wuchs die Leitfähigkeit der damit behandelten Luft deutlich. Das untersuchte Wasser scheint also in geringer Menge eine „Emanation" zu enthalten, die an die Luft abgegeben werden kann. *M.*

F. Himstedt. Über die Ionisierung der Luft durch Wasser[6]). — Elster und Geitel hatten gefunden, daß die Elektrizitätszerstreuung durch Bodenluft, Kellerluft u. s. w. eine abnorm große ist. Man kann die Leitfähigkeit der Luft auf mehr als das Hundertfache ihres ge-

[1]) Chem. News **88**, 178. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 439—440. — [3]) Daselbst, S. 522—530. — [4]) Daselbst, S. 604—605. — [5]) Ber. Phys. Ges. **5**, 404—414. — [6]) Ann. Phys. **12**, 107—123.

wöhnlichen Betrages bringen, wenn man sie durch Wasser durchpreßt oder an befeuchteten Wänden entlang streichen läßt. Die Leitfähigkeit dieser Luft hängt nicht von dem Feuchtigkeitsgehalte ab, wie man ihn durch das Hygrometer bestimmt. Beim Abkühlen der Luft auf sehr tiefe Temperaturen verschwindet die Leitfähigkeit, erscheint aber wieder, wenn die Luft in dem Kühlapparate erwärmt wird. Ein elektrisches Feld zerstört die abnorm hohe Leitfähigkeit nicht. Wird die leitende Luft längere Zeit in einem Behälter abgeschlossen, so verschwindet die Leitfähigkeit sehr langsam. Die von Elster und Geitel beobachteten Verhältnisse bei der Keller- und Bodenluft lassen sich auf analoge Weise erklären. Die Annahme, daß Wasser nicht allein Salze, Säuren und Basen dissoziiert, sondern auch Gase, wird zur Erklärung der Luftleitfähigkeit herangezogen. *M.*

J. J. Thomson. Radioaktives Gas in dem Cambridger Leitungswasser[1]). — Das Wasser kann durch Auskochen oder Durchleiten von Luft von dem radioaktiven Gase befreit werden. Eine Nachbildung desselben findet nicht statt. Durch konz. H_2SO_4, KOH, rotglühendes Cu oder weißglühendes Pt wird es nicht angegriffen. Durch poröse Platten diffundiert es hindurch und kann auf diese Weise vielleicht in zwei Komponenten zerlegt werden, von denen die eine, verglichen mit CO_2, die doppelte, die andere die sechs- bis siebenfache Dichte besitzt. Elektrisch geladene Platten werden durch das Gas aktiviert und zwar fällt die induzierte Aktivität in 45 mm auf den halben Wert. Eine unelektrische Fläche wird im Gegensatz zur Radiumemanation nicht aktiviert. Durch Abkühlen auf die Temperatur der fl. Luft konnte das Gas kondensiert werden. Charakteristische Linien konnten im Spektrum nicht aufgefunden werden. *M.*

J. C. Mc. Lennan. Induzierte Radioaktivität, die in Luft am Fuße eines Wasserfalles erregt wird[2]). — Die induzierte Radioaktivität, welche ein elektrisch geladener Kupferdraht annimmt, ist am Fuße des Niagarawasserfalles kleiner als weiter oben in Toronto. *M.*

H. A. Bumstead und L. P. Wheeler. Bemerkung über ein radioaktives Gas aus Oberflächenwasser[3]). — Die Vff. haben auf Veranlassung J. J. Thomsons verschiedene Tiefengewässer auf ihre Radioaktivität hin untersucht. Das Wasser eines Brunnens von 1500 Fuß Tiefe, sowie dasjenige eines Reservoirs von New-Haven lieferte ihnen aus 7,5 l H_2O 175 ccm Gas, das zwölfmal so stark radioaktiv war wie gewöhnliche Luft. Das entfernte Gas wird im Wasser nicht wieder ersetzt, so daß es also sich nicht um eine Emanation von radioaktiven Stoffen im H_2O handelt. Die Abnahme der Radioaktivität findet in gleicher Weise wie bei der Radiumemanation statt. *M.*

Arthur Schuster. Kosmische Radioaktivität[4]). — Zwischen den Wirkungen in der Umgebung von radioaktiven Stoffen und der Erde, sowie der Sonne besteht eine gewisse Analogie. Die radioaktiven Stoffe senden fortwährend Strahlen aus, während sich die Radioaktivität nicht

---

[1]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, III, 172—174; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 1360. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 295—298. — [3]) Sill. Amer. J. **16**, 328. — [4]) Chem. News **88**, 166—167.

vermindert. Die Erde und die Sonne sind elektrich geladene Massen, welche ihre Ladung stetig erneuern, da dieselbe kontinuierlich durch heiße Gase und Meereswogen vermindert wird. *M.*

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

P. de Heen. Grundzüge einer mechanischen Theorie der Elektrizität. 8°. 151 S. (französisch). Brüssel, Hayez, 1903. — In der Einleitung unterscheidet Vf. zwischen den Physikern von analytischer Begabung (Poincaré, Duhem u. s. w.) und den Synthetikern (Lord Kelvin, Helmholtz u. s. w.). Die letzteren halten einen Vorgang erst für erklärt, sie verstehen ihn erst, wenn sie ein mechanisches Modell dafür gefunden haben, während die Analytiker eine solche Denkweise nicht begreifen können und die Dinge auch ohne geometrische oder mechanische Vorstellungen verstehen können. Den einen erscheint die Aufsuchung eines mechanischen Bildes für einen mathematisch präzisierten Zusammenhang als eine „Kinderei", den anderen als der einzige Zweck ihrer Bestrebungen. Ob das Universum mechanisch erklärbar ist, läßt sich weder beweisen noch widerlegen. Die Analytiker leugnen die Möglichkeit einer solchen Erklärung. Der Vf., der sich zu den Synthetikern rechnet, hofft dagegen, daß eine mechanische Erklärung für alle Vorgänge durchführbar sein wird. Er gibt hier eine solche für die elektrischen Vorgänge. Diese Erklärung beruht auf der Annahme, daß ein Ion besteht aus einer materiellen linearen Unterlage und einem kreisförmigen Strom von bewegtem Äther an seinen beiden Enden oder nur an einem. Durch die kreisende Bewegung wird ein Saugen oder ein Drücken im Äther herbeigeführt. Das Saugen entspricht der negativen, das Drücken der positiven Ladung. Diese Auffassung wird angewandt zur Erklärung der elektrostatischen, elektromagnetischen und elektrolytischen Erscheinungen, der Kathodenstrahlen, der Radioaktivität und „Infraelektrizität" und der Ströme von hoher Frequenz. Es folgen Überlegungen über die Konstitution der Materie. Das Ganze ist nicht nur rein theoretischen Inhalts. Vielmehr führt der Vf. eine große Anzahl eigener Versuche zur Stütze seiner Anschauungen oder wenigstens zur Demonstration ihres heuristischen Wertes an. Das Buch erscheint sehr beachtenswert und bietet eine Fülle von Anregungen. *Bdl.*

Franz M. Feldhaus. Zur Geschichte der Funkentelegraphie. Die Erfindung der elektrischen Verstärkungsflasche durch Ewald Jürgen v. Kleist. 8°. 29 S. Heidelberg, Carl Winter, 1903. — Es wird nachgewiesen, daß das meist als Leydener Flasche bezeichnete Instrument von Ewald Jürgen v. Kleist 1745 erfunden worden ist. *Bdl.*

Felix B. Ahrens. Handbuch der Elektrochemie. Zweite völlig neubearbeitete Auflage. Mit 293 in den Text eingedruckten Abbildungen. 8°. X u. 686 S. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1903. — Die neue Auflage des bekannten Werkes kommt sehr zur rechten Zeit, da seit dem Erscheinen der ersten Auflage sich in der technischen Elektrochemie der Übergang von dem Sturm und Drang der ersten Jugendzeit durch die Phase der allgemeinen Enttäuschung hindurch zur regelmäßigen Bearbeitung des okkupierten Gebietes und zur ruhigen, aber

steten Ausbreitung auf Nachbargebiete vollzogen hat. Das Werk ist um so nützlicher, als es gerade das bringt, was die Lehrbücher der theoretischen Elektrochemie, namentlich das von Leblanc, weglassen müssen, die Beschreibung der Einzelheiten in den galvanischen Elementen, Dynamomaschinen, Schaltungen, Messungen und den Anwendungen in der Analyse, der Herstellung von Präparaten und besonders der Technik. Überall ist die Darstellung exakt, leicht verständlich und aus der Erfahrung geschöpft. Kritik ist angewandt, um den wertlosen Ballast zu beseitigen, aber nicht in dem Übermaße, der manche Werke ähnlichen Inhaltes ungenießbar macht. — S. 240 ist die Überführung von Argon in eine chemische Verb. unter der Einw. dunkler Entladungen angeführt. Diese Angabe hat Berthelot allerdings noch nie widerrufen. Da aber auch keine Bestätigung vorliegt, wird man sie wohl zum mindesten als äußerst zweifelhaft ansehen müssen. *Bdl.*

P. Ferchland. Grundriß der reinen und angewandten Elektrochemie. 8°. VII und 269 S. Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1903. Preis 5 Mk. — Der Grundriß bringt die elektrochemischen Theorien und Meßmethoden in klarer und einwandsfreier, durch 59 schematische Figuren im Text erläuterter Darstellung. Recht kurz behandelt sind die technische Elektrochemie und die Methoden zur elektrochemischen Darstellung von Präparaten, sowie die Elektroanalyse. Als Lehrbuch der reinen, nicht aber der angewandten Elektrochemie kann das Buch Lehrern und Studierenden warm empfohlen werden. *Bdl.*

W. Nernst. Über elektrochemische Maßeinheiten [1]. — Für die Festsetzung von Formelzeichen oft gebrauchter elektrochemischer Größen macht die *internationale Maßeinheiten-Kommission* folgende Vorschläge, die in der Folge von dem 5. *internationalen Kongreß für angewandte Chemie* in Berlin angenommen wurden. — *Variable*: p, P gewöhnlicher und osmotischer Druck, v Volumen, T abs. Temperatur, Θ Celsiustemperatur, t Zeit, δ Dichte, Δ Dampfdichte, bezogen auf Luft, $\pi_0, \varphi_0, \vartheta_0$ kritische Größen (Druck, Vol., Temp.), π, φ, ϑ reduzierte Zustandsgrößen (Druck, Vol., Temp.), Q Wärmemenge, U innere Energie, a Atomgewicht ($O = 16$), M Molekulargewicht ($O_2 = 32$), c spez. Wärme, c_p, c_v spez. Wärme bei konst. Druck bzw. Vol., $C_p = c_p M$ bzw. $C_v = c_v M$ Molekularwärme bei konst. Druck bzw. Volum, N Brechungskoëffizient, $\varkappa$ Leitfähigkeit in reciproken Ohm pro cm-Würfel, η Konzentration (g-Äquivalente pro ccm), $\Lambda = \varkappa/\eta$ äquivalentes Leitvermögen, Λ_∞ äquivalentes Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung, γ Dissoziationsgrad, K Gleichgewichtskonstante des Gesetzes der chem. Massenwirkung, E Spannung, W Widerstand, I Stromintensität, ε Einzelpotential, Zersetzungsspannung, ε_h Potential gegen eine normale Wasserstoffelektrode, ε_c Potential gegen eine normale Kalomelelektrode. — *Konstante*: R Gaskonstante pro Mol., A mechanisches Wärmeäquivalent, $41{,}98 \times 10^6$ erg pro 15°-g-cal., F Valenzladung (96540 Coulombs pro g-Äquivalent). — *Abkürzungen im Text*: $2nH_2SO_4$ u. s. w. für zweifach äquivalentnormale Schwefelsäure u. s. w. $H^{\cdot}$, Cl', $Ba^{\cdot\cdot}$ für einfach positiv geladenes H-Ion, einfach negativ geladenes Cl-Ion, doppelt positiv geladenes Ba-Ion u. s. w. — Außer diesen international verwendeten Zeichen werden

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 685—686.

für deutsche Zeitschriften noch empfohlen: Mol für Grammmolekül, A für Ampere, EMK für elektromotorische Kraft, D. C. Dielektrizitätskonstante. *H. D.*

Max Reinganum. Zum Mechanismus elektrochemischer Vorgänge [1]). — Vf. sieht eine Schwierigkeit in der Auffassung, daß zwei Chlorionen entladen werden, und eine zeitlang als ungeladene Atome bestehen, bis sie sich vereinigen. Er erteilt deshalb jedem Atom in der Verb. eine doppelte Ladung, z. B. $H''Cl'' = H^{\cdot} + Cl'''$. Das Chlorion gibt nun an der Anode eine negative Ladung ab, das H-Ion empfängt eine, und nun vereinigen sich zwei Cl- und zwei H-Atome zu Cl_2 bzw. H_2. Wenn man annimmt, daß die Ladungsverschiebung schon vor der Dissoziation stattgefunden hat, und die Dissoziation $H^{\cdot}Cl''' = H^{\cdot} + Cl'''$ zu schreiben ist, so ergibt sich ein Unterschied zwischen richtigen Verbb., wie HCl, mit großer Verb.-Wärme und Atomvereinigungen wie $Cl''Cl''$ oder $Na''K''$ mit kleinen Verb.-Wärmen. Vf. bespricht einige ergochemische und elektrochemische Fragen an der Hand dieser Auffassung. *H. D.*

Gustav Platner. Über die Natur der Elektronen [2]). — Vf. sucht die Elektronentheorie mit der Wirbelstromtheorie in Einklang zu bringen. Das Elektron ist deshalb nicht als materiell aufzufassen, sondern als ein Wirbel im Äther, der aus cyklischer Bewegung der Atome hervorgeht. Der Wirbel kann sich in kinetische Energie der Materie zurückverwandeln. Mit der so abgeänderten Elektronentheorie sucht Vf. den Elektrizitätstransport in Metallen und Elektrolyten und die optischen Erscheinungen zu erklären. Beim Durchgang durch einen Elektrolyten verlieren die Elektronen an Energie in einem der Zersetzungsarbeit des Elektrolyten entsprechenden Maße. — Vf. bevorzugt die unitarische Auffassung der Elektrizität gegenüber der dualistischen, weil sie einfacher und logischer ist. *H. D.*

Jean Billitzer. Eine einfache Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten [3]). — Vf. beobachtete die Bewegung des zu untersuchenden Stoffes (Faden oder Kugel an einem Quarzfaden aufgehängt) in verschiedenen Fll. bekannter D. C., wenn er durch ein inhomogenes elektrisches Kraftfeld beeinflußt wird. Man hängt die Kugel zwischen zwei Elektroden und sendet Wechselstrom hindurch, dessen Frequenz groß ist gegen die Eigenschwingungen des Pendels. Als Lsgg. mit verschiedener D. C. benutzt Vf. Mischungen von Hexan und Aceton (D. C. 1,85 und 23,07). Man ändert die D. C. der Fl. so lange, bis die Bewegung des aufgehängten Körpers ihre Richtung ändert. Messung an einem Glasfaden ergab D. C. = 3,9 statt der mit der Kondensatormethode gefundenen D. C. = 4,1, also genügende Übereinstimmung. *H. D.*

Ewald Rasch. Eine neue Methode zur Ausführung pyrochemischer Reaktionen [4]). — Um bei pyrochemischen Rkk., z. B. Blausäuredarstellung aus einer Mischung von CO, H_2 und N_2 [5]) mit Hilfe von Funkenentladungen die reduzierende Wirkung der meist gebrauchten

[1]) Ann. Phys. **10**, 354—359. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. **10**, 23—27. — [3]) Physik. Zeitschr. **4**, 261—262. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 163—164. — [5]) Gruszkiewicz, daselbst, S. 83.

Elektroden aus Kohle oder Metall zu vermeiden, schlägt Vf. vor, Elektroden aus Oxyden zu wählen, wie sie im Nernstlicht verwandt werden, und wie sie Vf. für seine Bogenlampe benutzt. Die Elektroden müssen natürlich vorher angeheizt werden, da sie nur in der Wärme leitend sind.
H. D.

Charles Terby. Elektrolyse der Gase[1]. — Thomson[2] schloß aus seinen Versuchen, daß Gase durch Entladungen elektrolytisch zers. werden. Morris Airey widersprach dem[3]. Vf. sucht die Frage zu entscheiden, indem er Gase in eine Kapillare brachte, und in ihnen mittels eines Ruhmkorf und zweier Kupferelektroden, vergoldet und nicht vergoldet, Entladungen erzeugte. Die Entscheidung, ob Elektrolyse stattgefunden hatte, ließ sich entweder durch sichtbare Abscheidung erbringen oder dadurch, daß die Elektroden in eine Kochsalzlsg. gesetzt wurden, wobei eine auftretende Potentialdifferenz die Veränderung der Elektroden verriet. Als Gase dienten HCl, HJ, H_2S, CS_2, SO_2, S_2Cl_2, CCl_4, $CHCl_3$, $SiCl_4$, Br_2. Bei den meisten dieser Gase waren Abscheidungen an dem positiven Pol deutlich zu erkennen. Bei CS_2 aber schied sich S bald an dem einen, bald an dem anderen Pol ab. Auch bei Br_2 war der Angriff auf den positiven Pol sehr viel stärker. Gerade dies macht es dem Vf. zweifelhaft, ob man es mit einer richtigen Elektrolyse zu tun hat, oder ob nicht Verschiedenheit der Entladungen an den beiden Elektroden ihnen eine verschiedene Angreifbarkeit verleiht. Bemerkt sei, daß Chloroform HCl und Cl_2 bildet. *H. D.*

Georges Moreau. Elektrische Leitfähigkeit der Flammen[4]. — Vf. beschreibt eine große Reihe von Versuchen, aus denen er schließt, daß die Leitfähigkeit der Flammen bei Einführung von zerstäubten Elektrolyten nicht auf eine elektrolytische Dissoziation zurückzuführen ist, sondern auf eine Ionisierung, wie sie die Gase durch Becquerelstrahlen, Kathodenstrahlen u. s. w. erleiden. Die Ionisation erscheint erst nach Einführung der Metallelektroden, und zwar sendet die negative Elektrode die die Leitfähigkeit der Flamme bewirkenden Strahlen aus, indem sie sich wie ein von ultraviolettem Licht bestrahlter Leiter verhält. Grund für die Annahme ist namentlich die Tatsache, daß HCl und Wasser die Leitfähigkeit der Flamme nicht ändern, daß dies erst Metallsalze tun, und zwar um so mehr, je lichtempfindlicher sie sind. Dabei geben die Metallradikale oder der H, der sich stets in der Flamme befindet, die Korpuskeln ab. Ein weiterer Grund ist die sehr verschiedene Beweglichkeit der Ionen, die für das negative Ion bei allen Salzen sehr viel größer ist, als für das positive, und zwar nähert sich die Beweglichkeit des ersteren mit abnehmender Konz. einem Maximum, das bei 1350 cm/sec für alle untersuchten Salze (Alkalisulfate, -nitrate, -chloride und -hydroxyde) liegt. Wie bei der Theorie der Gasleitung überhaupt, muß man auch hier annehmen, daß sich von dem positiv zurückbleibenden Rest der Atome eine negative Korpuskel losgelöst hat. Hierdurch erklärt sich auch der Halleffekt in Flammengasen, da ein magnetisches Feld auf die sich bewegenden Korpuskeln wirken muß. *H. D.*

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1903, S. 687—709. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **58**, 244; JB. f. 1895, S. 315. — [3]) Phil. Mag. **1**, 307. — [4]) Ann. chim. phys. [7] **30**, 5—42.

Fernand van den Bossche. Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Flammen [1]. — 1. *Rolle des Wasserdampfes für die elektrische Leitfähigkeit der Flamme.* Ob eine Flamme Wasserdampf enthält, wie eine Leuchtgasflamme, oder keinen, wie eine CO-Flamme, übt auf die Leitfähigkeit der NaCl-haltigen Flammen keinen großen Einfluß aus. Das widerspricht der Hypothese von Arrhenius [2], daß sich das Salz mit Wasser zu Säure und Base zersetze, und die OH-Ionen der letzteren die Leitfähigkeit bewirken. 2. *Versuche über die Unipolarität der Leitung von Flammen.* Nach Erman leiten Weingeistflammen die negative Elektrizität besser als die positive. Es sind verschiedene Erklärungsversuche dafür gemacht worden; Vf. macht systematische Versuche, um die Frage zu klären. Er brachte eine größere Platinplatte und einen Pt-Draht parallel in die Flamme und stäubte Salzlsgg. verschiedener Konz. hinein. Die erhaltenen Stromstärken sind verschieden, je nachdem die größere oder die kleinere Elektrode Kathode ist. Einführung von Br und Cl verminderte, von colloidalem Pt vergrößerte die Stromstärke. Unipolarität und Leitfähigkeit stehen in keiner Beziehung zueinander, denn die Salze von Ba, Sr, Ca, Mg u. s. w. geben große Leitfähigkeit und geringe Unipolarität, KJ dagegen große Leitf. und große Unipolarität. Die Leitfähigkeit hängt von der Temperatur der Elektroden ab. Hohe Temperatur der negativen Elektrode begünstigt, der positiven schwächt die Leitung. Mit der Theorie von Dawson, Smithells und Willson [3], nach der die Unipolarität durch die sehr verschiedene Ionenbeweglichkeit (negative Ionen 26, Alkaliionen 7,2, Erdalkaliionen 3,8 cm/sec) herrührt, stehen die Versuche nicht im Einklang, denn dann müßten die Erdalkalisalze die stärkste Unipolarität aufweisen. Die Unipolarität wächst beträchtlich mit der Spannung (vgl. auch voriges Ref.). *H. D.*

Harald A. Wilson. Elektrizitätszerstreuung von heißem Platin [4]. — Erhitzt man einen negativ geladenen Pt-Draht, so verliert er, von verdünnten Gasen umgeben, seine Elektrizität. Hält man die Ladung konstant, so nimmt mit der Zeit die Entladungsgeschwindigkeit ab. Vf. bestimmt den Einfluß des den Draht umgebenden Gases (Luft, N_2, H_2O, H_2). In H_2 geht die Entladung am schnellsten. Anscheinend ist die Ursache der Entladung das stets vom Pt eingeschlossene H, denn wenn man ihn in HNO_3 kocht, gut wäscht und dann im Luftstrom erhitzt, so verliert er seine Entladungsfähigkeit bis zu einem kleinen Bruchteil. Dasselbe geschieht, wie oben bemerkt, durch langandauernde Entladung, doch nimmt der Draht in beiden Fällen seine Entladefähigkeit wieder an, wenn er in der Kälte mit der Atmosphäre in Berührung kommt. *H. D.*

F. Austin Lidbury. Über die angebliche Elektrolyse des Wasserdampfes [5]. — Wenn man in einer Entladungsröhre durch verd. Wasserdampf Funken schickt, so ist die Gasverteilung, wie Thomson gefunden hat, von der Funkenlänge abhängig. Bei kurzen, lichtbogenartigen Funken geht der H_2 an die Anode, der O_2 dagegen an die Kathode.

[1] Belg. Acad. Bull. 1903, S. 864—887. — [2] Ann. Phys. **42**, 18; JB. f. 1891, S. 285. — [3] Philos. Trans. **192** [A], 523. — [4] Lond. R. Soc. Proc. **72**, 272—276. — [5] Trans. Amer. Electr. Soc. **4**, 127—134.

Bei größerer Funkenlänge dagegen kehrt sich die Sache um, die Gase erscheinen an den richtigen Elektroden. Vf. wiederholte die Versuche, indem er Wasserdampf durch ein Funkenfeld leitete, und die Gase auffing. Die Menge der erhaltenen Gase war je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Regelmäßigkeit in den Zahlen fand Vf. nicht, was auch wohl nicht zu erwarten war, da Zers. durch die Funkenwärme und Wiedervereinigung des Knallgases die Beobachtungen in unkontrollierbarer Weise beeinflußt. Vf. fand jedoch, daß der H_2 sich an beiden Elektroden, der O_2 in der Mitte ansammelte. Vf. erinnert an die Auffassung Thomsons, die die Erscheinung erklären würde, daß nämlich H_2 sich sowohl positiv wie negativ laden kann. Ref. glaubt, daß sich der Elektrolyse eine endosmotische Wanderung des H_2 superponiert. *H. D.*

Alexandre de Hemptinne. Einfluß der elektrischen Entladung von Punkten aus auf die Vereinigung und Zersetzung der Gase [1]. — Die von Warburg [2]) gefundene Erscheinung, daß die O_3-Bildung dreimal so stark ist, wenn die auf den O_2 wirkenden Entladungen zwischen einer positiven Spitze und einer größeren negativen Elektrode übergehen, als wenn die Schaltung umgekehrt, d. h. die Spitze negativ ist, verfolgt Vf. an explosiven Gasmischungen und zersetzbaren Gasen, da, wie er gefunden hat [3]), in verd. Knallgas keine Explosion, sondern eine je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger schnell verlaufende meßbare Rk. eintritt. Vf. fand, daß die Rk.-Geschwindigkeit von der Größe der leuchtenden Zone in den Entladungsröhren abhängt. In Mischungen von $O_2 + H_2$ und $CO + O_2$, in geringem Maße auch von $N_2 + H_2$, ist die leuchtende Zone größer, wenn die Spitze Kathode ist, infolgedessen die Rk.-Geschw. hier größer, als wenn sie Anode ist. In NH_3 und CS_2, die zersetzt werden, ist kein Unterschied zu sehen und zu messen, hier ist die Schaltung gleichgültig. Offenbar hängt die Erscheinung mit der Bildung von Elektronen zusammen. *H. D.*

P. Langevin. Über das Gesetz der Wiedervereinigung der Ionen [4]). — Vf. behandelt die Wiedervereinigung der Ionen eines elektrisierten und daher leitenden Gases. Er stellt einige Gleichungen auf, z. B. für den Prozentsatz der sich in der Luft treffenden Ionen, der sich vereinigt, ferner für die Abhängigkeit der Wiedervereinigung vom Druck u. s. w. und kommt zu dem Resultat, daß bei Drucken unter einer Atm. der Wiedervereinigungskoëffizient proportional dem Druck ist. *H. D.*

P. Langevin. Ionisierung der Gase und Wiedervereinigung und Beweglichkeit der Ionen in Gasen [5]). — Der erste Teil der Arbeit ist eine kritische Zusammenstellung alles dessen, was über die Ionisierung durch Röntgen-, Kathoden- oder Becquerelstrahlen gedacht und experimentiert worden ist. Er behandelt die Wasserdampfkondensation durch Ionen, die Diffusion der Ionen, Beziehungen zwischen Röntgen- und Kathodenstrahlen, Zeemaneffekt, Korpuskulartheorie, Kanalstrahlen, Schichtung in Vakuumröhren u. s. w. Der zweite Teil behandelt die Formel des Vfs. über die Wiedervereinigung der Ionen [6]) (vgl. voriges Ref.) und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 13—20. — [2]) Ann. Phys. [4] **9**, 790. — [3]) Bull. Acad. R. Belg. 1902, S. 761. — [4]) Compt. rend. **137**, 177—179. — [5]) Ann. chim. phys. [7] **28**, 289—384 und 433—530. — [6]) Compt. rend. **134**, 414, 533, 646.

seine Methode zur Bestimmung ihrer Beweglichkeiten, die sich durch Einfachheit, Strenge und Ausscheidung äußerer Störungen auszeichnet. *H. D.*

W. R. Carr. Über die Gesetze, die die elektrischen Entladungen in Gasen von geringem Druck beherrschen [1]. — Nach Paschen [2] genügt eine geringere Potentialdifferenz zwischen zwei in einem verd. Gase befindlichen sphärischen Elektroden, um eine Entladung zu erreichen, wenn man das Gas verd., oder bei konstanter Potentialdifferenz ändert sich der maximale Druck, bei dem Entladungen noch gerade entstehen, umgekehrt mit der Entfernung der Elektroden. Paschen hat die Versuche bei wenig verändertem Hg-Druck gemacht. Peace [3] konnte das Gesetz nicht bestätigen, hat aber wahrscheinlich die Funkenlänge nicht richtig gemessen. Vf. hat die Prüfung mit einem App. unternommen, in welchem der Funke ein gleichförmiges elektrisches Feld passiert, und zwar mit den Gasen Luft, H_2 und CO_2 bei verschiedenen Drucken weit über und unter dem kritischen Druck. Die Versuche bestätigen das Paschensche Gesetz bei allen Drucken. *H. D.*

E. Bouty. Die dielektrische Kohäsion bei Gasmischungen [4]. — Dem Eintreten von Entladungen, die das ganze Gas zum Leuchten bringen, setzen die Gase einen Widerstand entgegen, der durch eine bestimmte Spannung besiegt wird. Diesen Widerstand bezeichnet Vf. mit „dielektrische Kohäsion". Diese Entladungen, die für die Überwindung der Kohäsion ein Reagens sind, bringen in den Gasen keine chemischen Rkk. hervor. Explosive Gemische ändern ihr Volum nicht. Die Kohäsion der Mischung ist der Mittelwert aus den Kohäsionen der einzelnen Gase. Vf. verfolgt diese Beobachtungen an mehreren Gasgemischen und bei verschiedenen Gasdrucken. *H. D.*

E. Bouty. Die dielektrische Kohäsion von Gasen und die Temperatur [5]. — Vf. findet, daß die dielektrische Kohäsion der Gase H_2, Luft, CO_2, $H_2 + CO_2$, $H_2 + O_2$ von der Temperatur unter 190^0 unabhängig ist, wenn die Gase unter einigen mm Druck stehen. Die Kohäsion hängt demnach von dem mittleren Abstand der Mol. voneinander ab, und ist bei konstantem Vol. unabhängig von der Temperatur, bei konstantem Druck dagegen, wo sich durch Temperaturerhöhung der Abstand vergrößert, nimmt die Kohäsion mit wachsender Temperatur ab. Für den Widerstand des Gases gegen die Entladungen ist auch die die Glaswände bedeckende und ihr adhärierende Gasschicht von Einfluß, ein Einfluß, der bei kleineren Drucken mehr hervortritt; deshalb ist keine Proportionalität mit dem Druck vorhanden. *H. D.*

W. Jaeger. Über die in der Darstellung und Festhaltung des elektrischen Widerstandsmaßes erreichten Genauigkeit [6]. — Die Reichsanstalt besitzt eine Anzahl Glasröhren aus gut gekühltem Jenaer Glas 16^{III}, die mit reinem Hg im Vakuum gefüllt, als Vergleichswiderstände für die Aichung von Normalwiderständen dienen. Messungen 1897 und 1903 zeigten eine Abweichung des gefundenen Mittelwertes von 0,00045 Proz., also ganz innerhalb der Beobachtungsfehler. Manganinwiderstände haben

---

[1]) Ref. Lond. R. Soc. Proc. **71**, 374—376. — [2]) Ann. Phys. **37**, 79. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **52**, 99. — [4]) Compt. rend. **136**, 669—671. — [5]) Daselbst, S. 1646—1649. — [6]) Berl. Akad. Ber. **25**, 544—548.

sich seit 1892 so wenig geändert, daß die Änderung durch Vergleich mit dem Hg nicht mehr mit Sicherheit zu konstatieren war. Die Widerstandsmessungen lassen sich bequem mit 0,0001 Proz. Genauigkeit ausführen. *H. D.*

Ponsot. Widerstand und Temperatur [1]). — Vf. kommt auf mathematischem, in Kürze nicht wiederzugebendem Wege zu den Folgerungen, daß der Widerstand eines Leiters, in welchem der Strom keinerlei chemische Veränderungen hervorbringt, bei der absoluten Temperatur Null ebenfalls Null wird, daß man aber die Funktion der Leitfähigkeit von der Temperatur nicht berechnen kann. *H. D.*

L. Ancel. Über die Änderungen des elektrischen Widerstandes unter dem Einfluß des Lichtes auf Stoffe, außer Selen, z. B. Ruß, Tellur, Metall u. s. w. [2]). — Selen ist für die radiophone Technik zu teuer, hat einen großen Widerstand, zeigt oft unregelmäßige elektrische Leitung und verliert seine lichtempfindlichen Eigenschaften unter dem Einfluß von Eröffnungsextraströmen. Ruß ist frei von diesen Mängeln, aber zu wenig empfindlich. Besser als beide ist Se mit Ruß bedeckt. Bei Ruß und Se wirken die Wärme und das Licht in gleichem Sinne, beim Te und den dünnen Metallplättchen wirken sich beide entgegen. Die Erklärung der Lichtempfindlichkeit des Se steht noch aus, vielleicht wird wie beim Kohärer durch Hertzsche Wellen ein neues instabiles mol. Gleichgewicht erzeugt. *H. D.*

P. Ferchland. Über den spezifischen elektrischen Widerstand von nichtmetallischen Leitern erster Klasse [3]). — Man bekommt dichtes, schmirgelhartes, glasglänzendes PbO_2, wenn man eine 25⁰/₀ ige Bleinitratlsg. mit 5 Amp/qcm Anodenstromdichte elektrolysiert und durch Eintragen von PbO oder $PbCO_3$ für dauernde Neutralisation sorgt. Das PbO_2 enthält etwa 1,5 Proz. H_2O. Der Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge beträgt zwischen 29,9 und 37 Ohm. *H. D.*

E. Rogovsky. Über die äußere Leitfähigkeit eines Silberfadens in Wasser [4]). — Äußere Leitfähigkeit nennt Vf. die Wärmemenge, die aus 1 qcm des Fadens während einer Sekunde austritt, wenn der Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche des Fadens und dem umliegenden Medium 1⁰ beträgt. Zur Messung schickt Vf. elektrischen Strom durch den Faden, mißt an zwei Stellen desselben die Potentialdifferenz und den Widerstand und hat nun, da die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur bekannt ist, alle Daten zu der Berechnung. Vf. stellt eine Interpolationsformel auf, die die Abhängigkeit der äußeren Leitfähigkeit von den Bedingungen des Versuchs darstellt. Da die Formel sehr viel Größen enthält, läßt sich ihre Erklärung in Kürze nicht wiedergeben. *H. D.*

Siemens und Halske. Verfahren zur Herstellung einer Masse für elektrische Glühfäden für Vakuumlampen. [D. R.-P. Nr. 137044, Zusatz zum Patent Nr. 135759] [5]). — Nach dem im Hauptpatent be-

[1]) Compt. rend. **136**, 87—89. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 695—696; Vortrag vor dem 5. internationalen Kongreß. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 670—673. — [4]) Compt. rend. **136**, 1391—1393. — [5]) Patentbl. **24**, 206.

schriebenen Verfahren wird Bor- oder Siliciumstickstoff mit oder ohne Beimengung schwer schmelzbarer Verbindungen oder einfacher Stoffe mit Kohlenstoff zu einer gleichmäßigen Masse zusammengeschmolzen. Nach dem vorliegenden Patent sind die Metalle Zirkon, Titan, Thorium, Yttrium oder andere Metalle der seltenen Erden, sowie deren Carbide oder Oxyde, als solche Beimengungen besonders geeignet. Sie werden mit den genannten Stickstoffverbindungen gemischt und mit Kohlenstoff bei hoher Temperatur zusammengeschmolzen. Es entsteht eine homogene, gleichmäßige Masse (feste Lösung), die in Fäden gezogen hervorragende Elastizität und Festigkeit besitzt. *Op.*

Eberhard Sander. Leuchtkörper für elektrisches Licht. [D. R.-P. Nr. 137 568, Zusatz zum D. R.-P. Nr. 133 701] [1]). — Als Glühlampenfaden für elektrisches Licht dient eine Wasserstoffuranverbindung, welche den Strom ohne Anwärmung leitet. *Op.*

Eberhard Sander. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. [D. R.-P. Nr. 137 569] [2]). — Als Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht dienen Stickstoffverbindungen der Metalle der seltenen Erden bzw. der Erdalkalimetalle oder des Urans mit oder ohne Zusatz von Metallen, Metalloxyden, Metallwasserstoffverbindungen oder Metallcarbiden. *Op.*

Eberhard Sander. Verfahren zur Herstellung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur leitend sind. [D. R.-P. Nr. 137 576 a] [3]). — Zur Herstellung von bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch leitenden Körpern wird ein Gemisch, das zu etwa gleichen Teilen aus den Metalloxyden der Gruppen der Erdalkalimetalle, des Magnesiums, des Aluminiums, der seltenen Erden, des Thoriums und Zirkoniums und aus den Oxyden, Salzen oder Schwefelverbindungen der Gruppe des Eisens zusammengesetzt ist, bis zum völligen Zusammenschmelzen erhitzt. *Op.*

Eberhard Sander. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leitkörper. [D. R.-P. Nr. 140 378] [4]). — Zur Herstellung von elektrischen Leitkörpern, insbesondere von elektrischen Glühfäden für Glühlampen aus Carbiden wird den Leitkörpern ein Metallpulver beigemengt, welches dem Kohlenstoffgehalt des organischen Bindemittels (Zuckerlösung, Cellulose und dergl.) äquivalent ist, so daß beim Brennen der Leitkörper im Vakuum oder in einer indifferenten Gasatmosphäre aus dem Kohlenstoff des Bindemittels und dem Metallpulver ein Carbid entsteht. *Op.*

Siemens und Halske. Verfahren zur Gewinnung eines Stoffes zur Herstellung elektrischer Glühkörper. [D. R.-P. Nr. 140 088] [5]). — Zur Gewinnung eines Materials zur Herstellung elektrischer Glühkörper reduziert man die Chloride oder Oxyde der seltenen Erden, indem man sie mit Magnesium gemischt in einem Wasserstoffstrome erhitzt. Die so erhaltenen amorphen Pulver vermögen, wenn man jetzt kohlenstoffhaltige Gase darüber leitet, den Kohlenstoff in feinster Verteilung aufzunehmen, indem sie sich dabei unter Umständen mit einer Carbidhülle umgeben. Durch längere oder kürzere Einwirkung der kohlenstoffhaltigen Atmosphäre oder auch durch Verdünnung derselben mit Wasserstoff oder anderen indifferenten Gasen hat man es in der Hand, die

[1]) Patentbl. **24**, 265. — [2]) Daselbst, S. 206. — [3]) Daselbst, S. 265. — [4]) Daselbst, S. 712. — [5]) Daselbst.

Kohlenstoffaufnahme genau zu regeln. Die so hergestellten Körper besitzen eine wesentlich höhere Leitfähigkeit als die amorphen Pulver und eignen sich teils allein, teils in Mischung mit anderen Substanzen zur Herstellung elektrischer Glühkörper. *Op.*

Siemens u. Halske. Glühkörper für elektrisches Licht. [D. R.-P. Nr. 140 503][1]). — Erfinder verwenden zur Herstellung von Glühkörpern für elektrisches Licht eine Mischung von Thoriummetall oder eine Legierung desselben mit Thoriumcarbid. *Op.*

Siemens u. Halske. Elektrischer Heizkörper in Glühlampenform. [D. R.-P. Nr. 141 089][2]). — Bei diesen elektrischen Heizkörpern in Glühlampenform wird zwecks besserer und somit schnellerer Abführung der durch den elektrischen Strom in dem Glühfaden erzeugten Wärme an den zu erhitzenden Körper das Glasgefäß der Glühlampe mit einem indifferenten, die Wärme gut leitenden Gase, insbesondere mit Wasserstoff, bei mindestens 1 mm Hg-Druck gefüllt, wodurch gleichzeitig die Leitungsfähigkeit und Lebensdauer des Heizkörpers erhöht wird. *Op.*

Robert Jakob Gülcher. Verfahren zur Herstellung von Glühlampenfäden aus reinem Iridium. [D. R.-P. Nr. 145 456][3]). — Aus Iridium in ganz fein verteiltem Zustande und einem durch Erhitzen völlig zu beseitigenden Bindemittel bestehende Fäden werden bei mäßiger Temperatur an der Luft getrocknet und dann in freier Luft stark erhitzt, bis sie vollommen metallisch zusammensintern. *Op.*

Carl Auer von Welsbach. Aus Osmium bestehende Fäden für elektrische Glühlampen und Verfahren zu ihrer Herstellung. [D. R.-P. Nr. 138 135][4]). — Für elektrische Lampen, die mit reduzierenden oder indifferenten Gasen gefüllt oder aber evakuiert sind, kommen Fäden aus Osmium zur Verwendung, die in Temperaturen, bei denen Platin verdampft, glühbeständig sind. Die Fäden werden durch Glühen zusammenhängend gemacht und sind von metallschwammartiger Struktur. Sie können aus Osmium mit einem Gehalt von anderen Pt-Metallen, ferner mit Thor- oder Zirkonoxyd, mit Yttererden oder mit anderen in hohem Grade feuerbeständigen Oxyden bzw. Salzen überzogen oder durchsetzt sein. Ein Verfahren, Fäden der oben angeführten Art herzustellen, besteht darin, daß die Teilchen des durch Eintragen des Materials (Legierungsverfahren) oder durch ein Bindemittel (Osmium-Kohleverfahren) in die Form eines Fadens gebrachten Osmiums durch Glühen unter Zerstörung der tragenden (Pt-) bzw. bindenden (Kohle-) Substanzen zu einem Faden zusammengeschweißt werden. Zum Befestigen der Enden der Leuchtfäden an den Enden der Zuleitungsdrähte dient ein Osmiumcement. Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 140468][5]) wird der Paste ein bei blendender Weißglut flüchtiges Oxyd, wie Titanoxyd, Aluminiumoxyd, Magnesia, zugesetzt und der Leuchtfaden wird nach der trockenen Destillation und Verbrennen des Kohlenstoffs bis zur Verflüchtigung des Oxyds zum Zwecke der Verdichtung des Leuchtfadens erhitzt. Man kann auch neben dem flüchtigen Oxyd ein nichtflüchtiges, wie Thoroxyd, Zinkoxyd oder Ytteriterden, zusetzen. Man erhält dann einen Überzug aus dem nichtflüchtigen Oxyd. — Nach

[1]) Patentbl. **24**, 545. — [2]) Daselbst, S. 856. — [3]) Daselbst, S. 1701. — [4]) Daselbst, S. 470. — [5]) Daselbst, S. 856.

D. R.-P. Nr. 143 352[1]) werden zur Vermeidung von Spuren gewisser oxydierend wirkender Gase, wie Wasserdampf und reduzierend wirkender kohlenstoffreicher Gase und Dämpfe, wie Fettsäuredämpfe, die Birnen der Lampen aus schwer schmelzbarem Glase, das keine in der Wärme durch H reduzierbare Stoffe wie Bleioxyd enthält, hergestellt. Beim Evakuieren der Lampen werden an der Pumpe Fettdichtungen vermieden. *Op.*

W. C. Heräus. Elektrische Heizapparate. [D. R.-P. Nr. 142 152][2]). — Bei diesen elektrischen Heizapparaten dient als Heizwiderstand Platinfolie von solcher Stärke, daß sie einerseits dick genug ist, um, ohne eines besonderen Trägers zu bedürfen, auf den zu heizenden Körper aufgelegt werden zu können, andererseits dünn genug ist, um sich durch den leichtesten Druck den Flächen des zu heizenden Körpers anzuschmiegen. Diese Eigenschaften zeigt Folie, deren Dickendimensionen ungefähr zwischen $^1/_{1000}$ und $^1/_{100}$ mm liegen. *Op.*

A. Guntz. Über elektrische Widerstandsöfen[3]). — Guntz erläutert die Vorteile der elektrischen Öfen im allgemeinen und die Nachteile der bisher beschriebenen. Er hat den bekannten Platinofen von Heräus[4]) dadurch verändert, daß er die Pt-Spiralen mit einer Lage von Mg- oder Ca-Aluminat, durch die das Pt nicht angegriffen wird, umgeben und das Ganze zum Wärmeschutz mit Asbest umkleidet hat. Vf. gibt Vorschriften zur Herstellung und eine Formel zur Berechnung der Maximalbelastung. Erwärmung der Porzellanröhren auf 1250° eine Stunde lang soll bei einem Preise von 0,24 Pfg. für die Kilowattstunde 0,16 Pfg. kosten, während man dasselbe mit Leuchtgas nur für 0,32 Pfg. erreicht (0,1 Pfg. pro cbm). *H. D.*

O. Froehlich. Über einen neuen elektrischen Widerstandsofen[5]). — Vf. benutzt als Ofenwände Steine, die schon in kaltem Zustande leiten, dadurch warm werden und an Leitfähigkeit zunehmen, so daß sie schließlich ins Glühen geraten. Die Mitteilung enthält aber nur allgemeine Bemerkungen ohne Beschreibung des Ofens oder Mitteilung über die verwendeten Heizsteine. *H. D.*

W. Hittorf. Das Verhalten der Diaphragmen bei der Elektrolyse von Salzlösungen. [Zweite Mitteilung][6]). — In seiner ersten Mitteilung[7]) behandelte Vf. die Fehler, die bei der Benutzung tierischer Membranen durch Kataphorese entstehen können und korrigierte nach den Messungen seine früheren klassischen Untersuchungen. Nun aber fand er, daß bei der Elektrolyse von $CdCl_2$-Lsgg. von Konzz. über 1,3 D. keine Schlieren an den Diaphragmen entstehen. Er nahm die Versuche wieder auf und es stellte sich heraus, daß die ursprünglichen Messungen richtig, die der Mitteilung I jedoch durch einen Rechenfehler gefälscht waren. $CdCl_2$ ist also stark polymerisiert. — Eine große Reihe weiterer Versuche zeigt das sehr verschiedene Verhalten der verschiedenen Membranen in bezug auf die Osmose. *H. D.*

R. B. Denison. Beiträge zur direkten Messung von Überführungszahlen[8]). — Masson[9]) hat bei seinen Messungen in Gelatine, bei denen

[1]) Patentbl. **24**, 1283. — [2]) Daselbst, S. 980. — [3]) J. chim. phys. **1**, 177—189. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 628—629. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 239—249. — [7]) Daselbst **39**, 613. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 575—599. — [9]) Daselbst **29**, 501; JB. f. 1899, S. 95.

er das Fortschreiten der Grenzschicht zwischen zwei Elektrolyten beobachtete, andere Werte erhalten, als Hittorf nach dessen bekannter Methode. Steele[1]), der nur das hinterher wandernde (Indikator-) Salz in Gelatine einbettete und das Fortschreiten der Grenzschicht in wäss. Lsg. beobachtete, bekam andere Zahlen als beide. Abegg und Gaus[2]) zeigten, daß der Steeleschen Methode als Fehlerquelle die Kataphorese der Lsg. durch die Gelatine anhaftet, und daß man für KCl den Wert von Hittorf bekommt, wenn man die Kataphorese rechnerisch ausmerzt. Vf. setzt die letzteren Versuche fort, entwickelt die Theorie des qualitativen Einflusses von Komplexionen auf das Fortschreiten der Grenze, und bekommt Werte für KCl und NaCl, die mit den Hittorfschen Zahlen sehr gut übereinstimmen. Dieselben sind von der Konz. unabhängig. Diese Unabhängigkeit ist aber nicht vorhanden bei allen Salzen, bei denen man das Vorhandensein von Komplexionen mutmaßen kann, z. B. nicht bei LiCl. Gemessen wurden außer obigen NaBr, KBr, K_2CrO_4, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $SrCl_2$. Der Grund der Abweichung von Massons Versuchen, der in fester Gelatine beobachtete, liegt darin, daß zwar in flüssiger Gelatinelsg. die Wanderungsgeschwindigkeit unabhängig ist von dem Gehalt an Gelatine, also auch ebenso groß wie in Wasser, daß aber mit dem Festwerden sich die Geschwindigkeit ändert, und vielleicht feste Gelatine das Kation mehr verlangsamt, als das Anion. Die Anionüberführungszahlen werden dadurch größer. Wahrscheinlich spielen auch hier Komplexverbindungen eine Rolle.
H. D.

G. Bredig. Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche. Antwort an Herrn R. Kremann[3]). — Kremann[4]) hat aus Überführungsmessungen das Resultat gezogen, daß Methylorange in saurer Lsg. Kationen in merklicher Menge nicht bilden kann. Das Resultat war bekannt[5]), im übrigen läßt sich aus Überführungsmessungen in diesem Falle nichts schließen, weil das Methylorangeion wahrscheinlich ein Zwitterion ist. Überhaupt kann man aus Überführungsmessungen nicht immer ohne andere physikalisch-chemische Messungen auf den Zustand der Stoffe in Lsg. schließen, z. B. nicht die Entscheidung treffen, ob ein Stoff colloidal gelöst ist oder nicht, da die Colloide ebenfalls unter dem Einfluß des Stromes wandern. *H. D.*

R. Kremann. Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche. Antwort an Herrn G. Bredig[6]). — Wenn sich durch Anlagerung von $H^{\cdot}$ an das Zwitterion $'RH^{\cdot}$ das Kation $HRH^{\cdot}$ bildet, und dieses zur Kathode wandert, so bedeutet dies doch eine Verschiebung der gefärbten Zonen, auch wenn das wandernde Ion farblos ist, da es in der methylorangefreien Lsg. wieder in $H^{\cdot}$ und das gefärbte $'RH^{\cdot}$ zerfallen würde. Deshalb kann man aus Überführungsmessungen in diesem Falle Schlüsse auf die Nichtbildung von Kationen ziehen. In bezug auf den Zustand von ZnO und Cr_2O_3 in Lsg. hält Vf. seine früheren Schlüsse aufrecht, daß beide in Alkalilsgg. nicht colloidal gelöst sind. *H. D.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 689. — [2]) Daselbst, S. 737. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 202—204. — [4]) Daselbst **33**, 92. — [5]) Winkelblech, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 546. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 48—54.

A. B. Marvin. Elektrolytische Leitung ohne Elektroden[1]. — Nach mehreren mißglückten Versuchen, durch Nachahmung der Anordnung einer Dynamomaschine, aber mit einer aus einem gewundenen Glasrohr bestehenden Wickelung den Strom ohne Elektroden nachzuweisen, gelang dies dem Vf. auf folgende Weise. Ein Wechselstromtransformator bestand aus einer metallischen Primärwickelung und einer Sekundärspule aus einer mit H_2SO_4 gefüllten Glasröhre. Ein zweiter Transformator enthielt eine Glasrohrspirale als primäre, eine Metallspule als sekundäre Wickelung. Die beiden Glasrohr-Solenoide waren miteinander durch lange Glasröhren verbunden, die ebenfalls mit H_2SO_4-Lsg. gefüllt waren. Wurde der erste Transformator mit Wechselstrom erregt, so ergab ein in den Sekundärstromkreis des zweiten eingeschaltetes Telephon einen Ton. In der Diskussion beschreibt N. H. Hopkins eine ganz ähnliche Anordnung, nur setzte er die zweite Glasspule mit Eisenkern in ein Calorimeter und wies den Strom durch die dort entwickelte Wärme nach, die durch das fortwährende Ummagnetisieren des Eisenkerns hervorgerufen wurde. *H. D.*

P. Drude. Rotation von Flüssigkeiten im magnetischen Felde bei Diffusion[2]. — Fortsetzung der Diskussion Urbasch-Drude über dieses Thema[3]. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Unter gewissen Umständen tritt Rotation von Elektrolyten, die in einem geeignet gestalteten Magnetfelde diffundieren, ein. Am deutlichsten ist sie bei der Diffusion von H_2O in H_2SO_4, schwächer bei der Diffusion von H_2O in HCl, nicht vorhanden bei H_2O und $CuSO_4$. Oft treten in demselben Diffusionsgefäß Rotationen in mehrfach verschiedenem Sinne auf. Die Rotationen erklären sich nach bekannten Prinzipien durch Thermoströme. Daher sind sie am deutlichsten bei Diffusion von H_2O in H_2SO_4. Ein mit Diffusion behaftetes Flüssigkeitsgemisch bewegt sich nur dann in einem Magnetfelde, wenn durch Temperaturverschiedenheiten oder andere Anordnungen der Vorgang der Diffusion von einem elektrischen Strome begleitet ist. *H. D.*

E. Ray Wolcott. Über die Anwendung von Gleichstrompolarisation bei Kohlrauschs Methode zur Messung elektrolytischer Leitungswiderstände[4]. — Ist die Polarisationskapazität der Elektroden nicht groß genug, so erhält man einen zu großen scheinbaren Widerstand, der gleich dem wirklichen wird, wenn man die Elektroden durch Gleichstrom polarisiert. So nahm der Widerstand von H_2SO_4 durch bis auf 0,004 Amp. wachsende Gleichstrompolarisation zwischen leicht polarisierbaren Elektroden von 148 bis 18 Ohm ab, blieb dann konstant, um bei zu großem Gleichstrom wieder zu wachsen, welch letztere Erscheinung von einem sich ausbildenden Übergangswiderstand herrührt. In der ersten Periode geben Vibrationsgalvanometer und Hörtelephon als Nullinstrumente verschiedene Werte, von dem Konstantwerden ab gleiche. Die Möglichkeit der Anwendung glatter Pt-Elektrode und eines Vibrationsgalvanometers statt des Hörtelephons, sowie die Meßbarkeit sehr kleiner Widerstände sind die Vorteile dieser neuen Methode. *H. D.*

---

[1] Trans. Amer. Electr. Soc. **3**, 347—365. — [2] Zeitschr. Elektrochem. **9**, 666—668. — [3] Daselbst **8**, 150, 229, 559. — [4] Ann. Phys. [4] **12**, 653—661.

Matthias Cantor. Ein neues Widerstandsgefäß[1]). — Das aus drei zusammenhängenden Kugeln bestehende Gefäß ist so eingerichtet, daß man in dem Gefäß selber die Verdünnung einer Lsg. auf das Doppelte, Vierfache u. s. w. vornehmen kann. *H. D.*

C. W. Kanolt. Ein neuer Unterbrecher für Leitfähigkeitsmessungen[2]). — Ein 0,25 mm dicker Neusilberdraht wird durch ein Luftgebläse, das gegen einen an den Draht gelöteten Knopf gerichtet ist, in Schwingungen gesetzt. Ein an dem schwingenden Draht befestigtes Platindrähtchen berührt bei den Schwingungen einen Quecksilbertropfen und schließt dort, den Schwingungen entsprechend, periodisch den Kontakt. Die Vibrationsgeschwindigkeit läßt sich zwischen 20 und 800 pro Sekunde variieren. *H. D.*

G. A. Hulett. Gesättigte Gipslösungen als Basis für Leitfähigkeit[3]). — Gesättigte Gipslösungen sind von Kohlrausch als Aichflüssigkeit für Leitfähigkeitsmessungen vorgeschlagen worden; Hulett[4]) hat aber gezeigt, daß die Löslichkeit des Gipses um 20 Proz. mit der Korngröße variieren kann. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Leitfähigkeitslsgg. durch Sättigung mit möglichst großen, unverletzten Gipskristallen herzustellen. Die Leitfähigkeit gehorcht der Temperaturformel: $\lambda_t = 0{,}002\,208 + 0{,}000\,045\,6\ (t - 15) + 0{,}0_6 1626\ (t - 15)^2$. Vf. gibt die Beweglichkeiten der Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' bei verschiedenen Verdünnungen an, eine Tabelle, mit deren Hilfe man aus der bei 25° gemessenen Leitfähigkeit sofort die Konz. der Lsg. ersehen kann. Besser noch läßt sie sich berechnen nach der Formel: $\text{Mol./l} = -0{,}354 + 5211\ \lambda_{25} + 841\,400\ \lambda_{25}^2$. Dem Vf. gelang es, in einer Kupferretorte Wasser von der Leitfähigkeit $0{,}6 \times 10^{-6}$ herzustellen. Es ist aber nicht ratsam, solches W. zu Leitfähigkeitsmessungen zu benutzen, weil es zum Teil luftfrei, also an der Luft nicht konstant ist. *H. D.*

Kurt Regner. Über die Frage der Widerstandsänderung von wässerigen Salzlösungen durch Bestrahlung[5]). — Nach Cunningham[6]) soll die Leitfähigkeit von Salzlsgg. durch die Bestrahlung mit ultraviolettreichem Bogenlicht um etwa 1 Proz. zunehmen, bei Einw. von Röntgenstrahlen um mehr. Vf. fand dagegen bei gleicher Versuchsanordnung, daß die Änderungen seine Fehlergrenze (0,1 Proz.) nicht überschreiten, auch nicht bei weitgehender Änderung der Versuchsbedingungen. Untersucht wurden KCl- und $HgCl_2$-Lsgg. mit Bogenlicht, Lsgg. von $NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2$, Hofmanns Violett und Eosin mit Röntgenlicht. Auch Kathodenstrahlen wirken nicht. — Fluorescierende Lsgg. haben während der Fluorescenz keine andere Leitfähigkeit als im nichtleuchtenden Zustande. *H. D.*

F. Kohlrausch. Über den Einfluß von Becquerelstrahlen auf die Leitfähigkeit von Wasser vgl. S. 129.

G. Rudorf. Zur Kenntnis der Leitfähigkeiten und inneren Reibungen von Lösungen[7]). — Einleitung ist eine eingehende Literatur-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 922. — [2]) Daselbst, S. 415—416. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 577—583. — [4]) Daselbst **37**, 385. — [5]) Physik. Zeitschr. **4**, 862—863; Dissert. Greifswald 1903. — [6]) Proc. Cambr. Soc. **11**, 431—433. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 257—304.

übersicht. Der erste Teil ist die Fortsetzung der Arbeit von Wolf[1]). Vf. findet durch Leitfähigkeitsmessungen an NaBr-, KCl-, $NaCH_3COO$-Lsgg. in Essigsäure-Wassergemischen, daß die Proportionalität zwischen dem durch das Mischen eines schlechten Leiters zu einem guten entstehenden Leitfähigkeitsabfall und dem Produkt aus Konzentration des schlechten und Eigenleitfähigkeit des guten Leiters bei höheren Konzentrationen aufhört. Der Proportionalitätsfaktor ist ein Maß für die Reibungsvergrößerung, die z. B. die Essigsäure dem W. erteilt. Berücksichtigt man diese Reibungsänderung für die Berechnung der Dissoziationskonstanten der reinen Essigsäurelsg., so ergibt sich Konstanz derselben bis zu höheren Konzz. (0,6 n), als ohne Berücksichtigung (0,25 n). Das Maximum der Kurven „Konzentration - Leitfähigkeit der Essigsäurelsg." wird durch Zusatz von Na-Acetat verschoben, bei der Acetatkonz. von 0,05 n verschwindet es ganz. Im zweiten Teil zeigt Vf., daß die Arrheniussche Reibungsformel[2]), $\eta = A^n$, in der η die Reibung, A eine Konstante, n die Konz. ist, bei Essigsäure-, Zucker- und Weinsäurelsgg. versagt. Für Essigsäure ist die Reibung eine lineare Funktion der Konz. Messungen an Essigsäure, Harnstoff, Weinsäure, Zucker und n-Propylalkohol ließen erkennen, daß die Funktion $\eta = 1 + \alpha n$ (α = konst.) gelten würde, wenn durch die Konzentrationsänderungen die Molekülarten sich nicht änderten. Die Abweichungen von der linearen Funktion sind proportional der Konz. oder ihrem Quadrat, je nachdem Polymerisation oder Hydratation vorhanden ist. — Aus dem Gang der Reibungskurve kann man den der Gefrierpunktskurve auch für höhere Konzz. ermitteln, ein Beweis, daß die bekannte Gefrierpunktskurve auch für konz. Lsgg. gilt. *H. D.*

Jacob Kunz. Über die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Temperatur unter 0°[3]). — Vf. wendet sich auf Grund seiner Leitfähigkeitsmessungen an sehr konz. Lsgg. gegen die Hypothese von Kohlrausch, daß die Leitfähigkeitstemperaturkurven der wässerigen Salzlsgg. sich bei etwa — 40° und der Leitfähigkeit Null schneiden (s. folgendes Ref.). Vf. bestimmte H_2SO_4-Lsgg. bis — 70°, $CaCl_2$- und NaOH-Lsgg. bis — 30° herab. Vf. schließt aus seinen Messungen, daß die $d\varkappa/dt$-Kurven die Nullordinate der Leitfähigkeit bei viel tieferen Temperaturen, vielleicht erst bei — 273° schneiden. Die quadratischen Temperaturformeln gelten nicht über — 34° hinaus, von da ab nehmen die Leitfähigkeiten langsamer mit der Temperatur ab. — Kohlrauschs Hypothese fußt darauf, daß der Temperatureinfluß auf die Leitfähigkeit mit demjenigen auf die innere Reibung des Lsgs.-Mittels, also des Wassers, in Beziehung steht. Da man aber in so konz. Lsgg., wie Vf. sie verwendet, kaum mehr von dem Lsgs.-Mittel W. sprechen kann, sind die Einwände des Vfs. hinfällig. *H. D.*

Friedr. Kohlrausch. Widerstand der Ionen und die mechanische Reibung des Lösungsmittels[4]). — Bonsfield und Lowry[5]) haben die Rechnungen von Kohlrausch über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeiten und Reibung des Wassers[6]) angegriffen. Vf. gibt seine

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 222. — [2]) Daselbst **1**, 285; JB. f. 1887, S. 153. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 591—600. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **71**, 338—350. — [5]) Daselbst **70**, 42. — [6]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 1028.

Erwägungen noch einmal genau wieder und zeigt, daß die Temperaturleitfähigkeitskurven von HCl, KOH, K_2SO_4, KCl, $BaCl_2$, KNO_3, BaN_2O_6, Na_2SO_4, $AgNO_3$, KF, NaCl, $NaNO_3$, LiCl, NaF, $NaC_2H_3O_2$, $NaC_5H_9O_2$ (in bezug auf die Größe des Temperaturkoëffizienten stehen diese Salze in der obigen Reihenfolge), die Nullordinate der Leitfähigkeit zwischen — 35 und — 42° schneiden; bei — 34° schneidet auch die Temperaturreibungskurve des Wassers, die bei richtiger Wahl der Reibungseinheit mit der Temperaturleitfähigkeitskurve des Na-Valeriats zusammenfällt, die Nullordinate der Reibung. Selbstverständlich darf man nicht nach der Leitfähigkeit Null hin extrapolieren und die so gefundenen Werte als wirklich annehmen, aber die Tendenz aller Kurven in den beobachtbaren Gebieten, nach demselben Punkt zusammenzulaufen, beweist den Zusammenhang zwischen Reibung des Wassers und Leitfähigkeit. Die Annahme von Kunz, daß die Leitfähigkeiten nach — 273° hin konvergieren, steht mit seinen eigenen Versuchen in Widerspruch. — Die sämtlichen Beobachtungen lassen sich am besten durch die Hypothese erklären, daß die wandernden Ionen, wie auch andere, in einer Flüssigkeit sich bewegende Stoffe, eine „Atmosphäre" von Wasser mit sich nehmen. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt dann sehr stark von der Dicke der Atmosphäre ab. Diese Atmosphäre ist um so dicker, je langsamer das Ion wandert, deshalb nähern sich die Kurven der langsamen Ionen auch am meisten der Reibungskurve des Wassers. Die Beweglichkeit des Ion-Wasser-Komplexes und ihr Temperaturkoëffizient sind also eine Funktion der Atmosphärenbildung, diese ist wieder eine Funktion der Beweglichkeit, folglich muß der Temperaturkoëffizient eine Funktion der Leitfähigkeit sein, was sich, wie Kohlrausch[1]) gezeigt hat, bei den einatomigen, einwertigen Ionen bestätigt. *H. D.*

W. C. D. Whetham. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen bei dem Gefrierpunkt des Wassers[2]). — Vf. bestimmt die Leitfähigkeit einiger konz. Lsgg. bei 0°. Folgender Auszug aus seinen Tabellen enthält die Werte der Äquivalentleitfähigkeit bei der Konz. *m*; *m* bedeutet g-Äqu. pro 1000 g Lsg.

m	KCl	$^1/_2 BaCl_2$	$^1/_2 K_2Cr_2O_7$	$^1/_2 CuSO_4$	$^1/_2 MgSO_4$
0,00001	807	746	813	696	699
0,0001	806	742	763	674	676
0,001	800	723	714	602	614
0,01	776	669	704	448	468
0,05	740	607	669	326	353
0,1	723	581	643	282	309
0,5	690	522	—	192	222
1,0	690	496	—	160	188
1,2	694	490	—	152	176
2,0	—	472	—	135	136
3,0	—	—	—	—	94,5

H. D.

Arthur A. Noyes und William D. Coolidge. Die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen. I. Teil:

[1]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 1028. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **71**, 332—338.

Beschreibung der Apparate; Versuche mit Natrium- und Kaliumchlorid bis zu 306° [1]). — Vff. beschreiben einen praktischen und hübsch ausgedachten App. zur Bestimmung von Leitfähigkeiten bei sehr hohen Temperaturen. Sie bestimmten die Leitfähigkeiten von NaCl und KCl bei den Temperaturen 18°, 140°, 218°, 281° und 306°; zugleich wurde das spez. Vol. der Lsgg. bestimmt. Folgende Tabelle gibt die gefundene Äquivalentleitfähigkeit in Ω^{-1} cm^{-1}.

Substanz	Äquivalent pro Liter	18°	140°	218°	281°	306°
NaCl	0	(110,3)	512	782	984	1078
	0,0005	107,18	493	747	926	1004
	0,002	105,55	482	726	893	960
	0,01	101,95	461	686	830	873
	0,1	92,02	403	577	656	643
KCl	0	(131,4)	572	845	1041	1125
	0,0005	128,11	—	—	—	1051
	0,002	126,31	538	786	950	1007
	0,01	122,43	—	—	—	922
	0,1	112,03	447	620	699	686

Berechnungen der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konz. ergaben eine gute Übereinstimmung mit der Formel von Kohlrausch ($\Lambda = \Lambda_0 - Kc^{1/2}$) ebenso, mit Ausnahme der ganz hohen Temperaturen, mit der Formel von Barmwater, während die Formel von van 't Hoff bei allen Temperaturen keine Übereinstimmung ergab. Es zeigte sich ferner, daß Leitfähigkeiten und Ionenbeweglichkeiten eine lineare Funktion der Temperatur sind. Die Temperaturkoëffizienten, extrapoliert für unendliche Verd. und bezogen auf die Werte bei 18° sind 3,05 Proz. für NaCl zwischen 18° und 306°, und 2,74 Proz. für KCl zwischen 18° und 218°. Die Dissoziationsgrade der beiden Salze sind fast identisch bei allen Temperaturen und Konzz. Die Dissoziation in 0,1 n Lsg. hat ungefähr die Werte: 84 Proz. bei 18°, 79 Proz. bei 140°, 74 Proz. bei 218°, 67 Proz. bei 281°, 60 Proz. bei 306°. Die Leitfähigkeit des Dampfes über der 0,1 n KCl-Lsg. bei 306° entzieht sich wegen ihrer Kleinheit der Messung. Die spez. Leitfähigkeit desselben ist sicher um das 200000fache kleiner als die der Fl. Das spez. Vol. der 0,002 n Lsgg., das als ebenso groß betrachtet werden kann, wie das des W., ergab sich zu 1,186 bei 218°, 1,336 bei 281°, 1,434 bei 306°. *H. D.*

Heyward Scudder. Die Zuverlässigkeit der Dissoziationskonstanten als ein Maß der Bestimmung der Identität und Reinheit organischer Verbindungen [2]). — Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten *K* ist zur Identifizierung von organischen Säuren und Prüfung auf Verunreinigungen vorgeschlagen worden; Vf. zeigt an vielen Beispielen, daß verschiedene Forscher zufrieden sein können, wenn sie die *K*-Werte auf 10 Proz. übereinstimmend finden. Deshalb und aus anderen Gründen kann die *K*-Bestimmung wohl als Bestätigung anderer Methoden, aber nicht als alleinige Führerin dienen. Die Fehlerquellen, die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 323—378. — [2]) J. phys. Chem. 7, 269—299.

Vf. bespricht und an vielen der Literatur entnommenen Beispielen nachweist, sind folgende: Meßfehler von 1 Proz. der Leitfähigkeit können 5 Proz. Fehler in die *K*-Werte bringen. Besonders ist der Wert μ_∞ unsicher; derselbe beträgt für H˙ nach Bredig 345, nach Noyes 365, was die *K*-Werte um 10 Proz. ändert. Der Temperatureinfluß auf *K* ist bei vielen Säuren ein sehr großer. Oft tritt während der Messung Zers. oder intermolekulare Umwandlung ein. Überdies eignen sich auch nur mittelstarke Elektrolyte; die starken gehorchen dem Ostwaldschen Gesetz nicht, bei den ganz schwachen ist die Messung zu unsicher. Verunreinigungen sind nur dann zu erkennen, wenn der verunreinigende Körper eine erheblich verschiedene Leitfähigkeit hat; Spuren von Propionsäure in Essigsäure sind z. B. nicht zu erkennen. Es gibt mehrere Beispiele, wo sich die *K*-Werte mit der Verdünnung sehr ändern, z. B. Bernstein- und Asparaginsäure. Leitfähigkeiten homologer oder isomerer Stoffe zeigen keine ausnahmslosen Regelmäßigkeiten. *H. D.*

A. A. Noyes und G. V. Sammet. Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions, abgeleitet aus den Überführungsversuchen mit Salzsäure [1]). — Mitteilung der Ergebnisse bei den Überführungsmessungen an $^1/_{60}$ n HCl bei 10, 20 und 30° mit dem App. von Noyes [2]). Die Salzsäure wurde auf verschiedene Weise dargestellt. Die vielen, mit größter Sorgfalt gefundenen Zahlen geben folgende Mittelwerte:

$^1/_{20}$ n HCl	bei 20° . . .	165,59	mittlere	Abweichung	0,24
$^1/_{60}$ n HCl	„ 10° . . .	158,62	„	„	0,15
$^1/_{60}$ n HCl	„ 20° . . .	167,43	„	„	0,25
$^1/_{60}$ n HCl	„ 30° . . .	177,34	„	„	0,16
$^1/_{180}$ n HCl	„ 20° . . .	167,10	„	„	0,3

Die Konz. hat also unter $^1/_{60}$ n keinen Einfluß mehr. — Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen ergaben vollkommene Übereinstimmung mit den Angaben von Kohlrausch und Holborn. Aus den Messungen (vergl. auch Noyes [3])) ergab sich unter der Annahme 0,5044 für die Überführung des KCl bei 20° für die Leitfähigkeit $\varDelta$ des H˙-Ions:

t =	10	18	20	25	30°
$\varDelta$ =	288,7	329,8	340,0	364,9	389,1,

Werte, die um 4 bis 6 Proz. von den Kohlrauschschen Werten abweichen. Vielleicht liegt die Abweichung an den verschiedenen Reinheitsgraden des benutzten W., worüber Vff. weitere Untersuchungen vorhaben. *H. D.*

F. Barmwater. Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten [4]). — Vf. setzt seine früheren Arbeiten [5]) fort und wählt Gemische von Essigsäure mit Glycol-, Propion-, Butter- und Valeriansäure, von Propionsäure mit Butter- und Valeriansäure und von Valerian- mit Buttersäure, alle in verschiedenen Konzz. Zur Prüfung seiner Gleichung über das Leitvermögen der Gemische wurden die Dissoziationskonstanten der Säuren bestimmt; diese waren aber, außer bei Essigsäure, in dem benutzten Konz.-Gebiet nicht völlig konstant. Die Übereinstimmung

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 49—74. — [2]) Daselbst **36**, 65. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 165—169. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 557—565. — [5]) Daselbst **28**, 424; JB. f. 1899, S. 196.

der berechneten und gefundenen Leitfähigkeitszahlen der Gemische ist ganz vorzüglich für Essig-Glycolsäure, weniger gut für die anderen Gemische, was vielleicht an der nicht ganz sicheren Bestimmung der Dissoziationskonstante, oder an Verunreinigungen liegt. *H. D.*

G. Kümmell. Die Isohydrie als Hilfsmittel zur Bestimmung der Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte[1]). — Zweck der Arbeit ist, eine weitere Gleichung zur Berechnung des Dissoziationszustandes eines ternären Elektrolyten der Form BS_2 (B = Base, S = Säure), der die Ionen $BaS^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und S' enthält, zu finden. Fügt man ein binäres Salz mit gleichem Anion hinzu, so beeinflussen die beiden sich nicht in bezug auf ihren Dissoziationsgrad, wenn die Anionenkonz. in beiden dieselbe ist. Man probiert aus, eine wie starke Lsg. des binären Salzes man zu dem ternären Elektrolyten zusetzen muß, damit die Leitfähigkeit der Mischung das Mittel aus den Leitfähigkeiten der ursprünglichen Lsgg. ist. Dann ist der S'-Gehalt des ternären Elektrolyten gleich dem bekannten S'-Gehalt des binären. Als Beispiel führt Vf. die Lsg. von $MgCl_2$ an, die die Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$, $MgCl^{\cdot}$ und Cl' enthält. Da die Wanderungsgeschwindigkeit der $MgCl^{\cdot}$-Ionen nicht Null sein kann, kann man aus der Gleichung, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Lsg. von den Beweglichkeiten der drei Ionen angibt, einen *Minimal*wert für die $MgCl^{\cdot}$-Konz. berechnen. Unter der Annahme, daß keine $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden sind, erhält man einen *Maximal*wert für die $MgCl^{\cdot}$-Konz. Es ergibt sich für die Verdünnung V in Proz. der Gesamtkonz.

V =	0,5	0,663	1	2	10	20
$C_{MgCl^{\cdot}}$ =	34—57	25—43	17—29	9—15	0	0 Proz.

In Lsgg. von unter 0,1 n sind also keine $MgCl^{\cdot}$-Ionen mehr. Unter Verrechnung der Überführungsmessungen engt Vf. den Wert für $C_{MgCl^{\cdot}}$ noch mehr ein; unter der Voraussetzung, daß nur die genannten und nicht etwa noch komplexere Ionen vorhanden sind, einer Annahme, die sicher nicht genau zutrifft, erhält man für $C_{MgCl^{\cdot}}$ die Zahlen:

V =	0,5	0,668	1	2
$C_{MgCl^{\cdot}}$ =	0,8	0,45	0,2	0,05.

Ferner ergibt sich, daß die Beweglichkeit des $MgCl^{\cdot}$-Ions zwischen 0 und 10 liegt. Die Versuche werden fortgesetzt. *H. D.*

P. Walden. Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel[2]). — Vf. sucht in dieser seit Jahren unternommenen Arbeit den Zusammenhang der sonstigen Eigenschaften von organischen Lösungsmitteln mit ihrer Dissoziationskraft zu ermitteln. Er bestimmte deshalb ihre Eigenleitfähigkeit, ihre D.C., die Leitfähigkeit der Lsgg. von Tetraäthylammoniumjodid ($N(C_2H_5)_4J$) und den Endwert derselben, berechnet daraus die Dissoziationsgrade, das Mol. Gew. des Gelösten und in einigen Fällen den Temperaturkoëffizient. In dem uns vorliegenden ersten Teile sind die Durchsicht der betreffenden Literatur, die Reinigung, Eigenleitfähigkeit und Selbstdissoziation und die DC. enthalten. Ganz besonders sei auf die 26 Seiten lange sorgfältige Durchsicht der gesamten Literatur über

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 975—977. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 103—188.

elektrolytische Vorgänge in nichtwässerigen Lsgg. mit Inhaltsangaben aufmerksam gemacht. Über die Messungen der Eigenleitfähigkeit der Lösungsmittel und die Reinigung derselben sagt Vf. folgendes in seiner Zusammenfassung: Die Gewinnung *reiner* organischer Individuen gehört zu den schwierigsten experimentellen Aufgaben der Chemie. Der konstante Sdp. einer (chemisch gereinigten) Fl. ist meist kein ausreichendes Kriterium für ihre Homogenität und Reinheit, daher sind die auf Grund ihrer konstanten Sdpp. als rein angesehenen Körper in der überwiegenden Mehrzahl noch erheblich verunreinigt. Eine konstant siedende Fl. kann mit Hilfe parallel ausgeführter Leitfähigkeitsmessungen in Fraktionen von verschiedener „Reinheit" (d. h. erheblich verschiedenem Leitvermögen) zerlegt werden; andererseits kann bei gleichzeitiger Verwendung der Siedetemperatur und der Leitfähigkeit eine viel weiter geführte Reinigung der Fll. erzielt werden, als solches bisher in der Laboratoriumspraxis der Fall gewesen ist. Die Eigenleitfähigkeit charakterisiert die organischen Verbb. vollkommen und ist eine konstitutive Eigenschaft. Die Leitfähigkeitswerte der organischen Verbb. sind aber im Vergleich mit denjenigen der anorganischen klein. Die höchsten $\varkappa$-Werte zeigen u. a. Stoffe, welche OH-Gruppen und CO-Gruppen enthalten: ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren, Säureanhydride, Säureamide, Säurebromide. In homologen Reihen sinkt die Leitfähigkeit mit wachsendem Mol. Gew. Der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit ist stets positiv und ist für die verschiedenen Körperklassen verschieden. Vf. glaubt, daß, wenn die Reinigung noch weiter getrieben wird, wie es z. B. beim W. durch Kohlrausch geschah, die Minimalleitfähigkeit nur noch der Selbstdissoziation der Substanzen zuzuschreiben ist. Bei einer Reihe von Körpern wird vom Vf. versucht, die Art der Ionen dieser organischen Stoffe festzustellen. Geringe Verunreinigungen, die durch analytische Methoden nicht mehr nachweisbar sind, verraten sich durch die Leitfähigkeit sofort, auch zeitliche Umlagerungen durch Einwirkung des Lichtes und der Wärme, durch katalytischen Einfluß des Glases u. s. w. Vf. bespricht den Zusammenhang zwischen der Eigenleitfähigkeit mit den physikalischen Konstanten: D. C., latente Verdampfungswärme, van der Waalssche Konstante a, Mol. Vol. v bei der Siedetemperatur, kritischer Druck π in atm., Wärmeleitfähigkeit k. In homologen Reihen nehmen mit steigendem Mol. Gew. die Werte für D. C. k, π ab, a und v steigen. Außerhalb der homologen Reihen sind bei hohen Werten von D. C. k und π niedrigere Werte von a und v anzutreffen. Strenge Proportionalität dagegen gilt nirgends. Vf. bestimmte nunmehr die D. C. bei 20° nach der Drudeschen Methode. Über die Abhängigkeit der D. C. von der Konstitution ergibt sich folgendes. Der Ersatz des HO-Wasserstoffs durch die Acetyl- oder Isobutylgruppe steigert die D. C. um rund 11. Beim Übergang von den freien Säuren zu den Säurechloriden (-bromiden), -anhydriden, -amiden tritt eine Steigerung der D. C. ein; Amide haben die höchste, die Kohlenwasserstoffe haben eine kleine D. C. Der Eintritt von Radikalen verstärkt in folgender Reihenfolge: $NO_2 > CN = CNS > OH > NCS$. Ersatz des O durch S verstärkt beim Eintritt des S in die Gruppe COOH und in Ä., schwächt beim Eintritt in die A. Im allgemeinen verstärken diejenigen Radikale, die auch die

Affinität verstärken. Wenn mehrere erhöhende Radikale eintreten, so addieren sich ihre Wirkungen. Da die erhöhende Wirkung der Radikale dieselbe bleibt, unabhängig von der Natur des Stoffes, in den das Radikal eintritt, so kann man die D. C. von nicht meßbaren Stoffen berechnen. Die erste CH_2-Gruppe bewirkt eine Abnahme von 50, während beim Übergang von Methyl zu Äthyl die D. C. um 10 abnimmt. So z. B. ergibt sich für Formaldehyd 71, Rhodanwasserstoff 85,9, für HNO_2 87,4. *H. D.*

P. Walden. Über abnorme Elektrolyte [1]. — Von vielen Autoren ist die Ansicht geäußert worden, daß alle chemischen Rkk. als *Ionenrkk.* zu betrachten seien. Zur Prüfung dieser Ansicht sind folgende Fragen zu entscheiden: 1. Läßt sich experimentell der Nachweis erbringen, daß die reaktionsfähigen organischen Stoffe — trotzdem sie allgemein als Nichtelektrolyte gelten — eine meßbare elektrische Leitfähigkeit besitzen und demgemäß in Ionen zerfallen sind? 2. Lassen sich die Ionen dieser Stoffe bestimmen? — Da W. als Lösungsmittel für organische Stoffe wenig geeignet ist, so sollten solche Lösungsmittel verwendet werden, die die Stoffe nicht verändern, die „Salze" jedoch dissoziieren und einen sauren Charakter haben. Diesen Bedingungen entsprachen: Flüssiges SO_2, $AsCl_3$, SO_2Cl_2, z. Tl. auch Acetonitril, Hydrazinhydrat und Acetaldehyd. Zur Orientierung würde zunächst das Leitvermögen einer großen Anzahl von Stoffen (Elemente, anorganische und organische Verbb.) in SO_2 festgestellt. Genaue Messungen des Leitvermögens bei verschiedenen Temperaturen (-69^0 bis $+25^0$) und Verdünnungen wurden an solchen Stoffen ausgeführt, die gewöhnlich nicht als Elektrolyte bezeichnet werden, die sich aber als „abnorme Elektrolyte" charakterisierten. I. *Halogene.* *Brom* und *Jod* zeigen in gewissen LösungsmittelnLeitfähigkeit, die sich nur durch Annahme der Kationen $Br^{\cdot}$ und $J^{\cdot}$ oder auch $Br^{\cdot\cdot\cdot}$ und $J^{\cdot\cdot\cdot}$ erklären läßt. II. JCl, JCl_3 und JBr sind in SO_2, $AsCl_3$, SO_2Cl_2 gute Leiter, so daß auch hier die Bildung der Kationen $J^{\cdot}$ und $J^{\cdot\cdot\cdot}$ angenommen werden muß. Bei den Stoffen der Gruppen I und II ist die Äquivalentleitfähigkeit ($\varLambda$) um so größer, je tiefer die Temperatur ist; die $\varLambda$-Werte nehmen mit der Verdünnung zu; alle genannten Stoffe sind als Salze zu betrachten. III. Von *Halogenverbb.* der Elemente P, As, Sb, Sn, S kamen zur Untersuchung: PBr_3, PBr_5, $AsBr_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, S_2Br_2. Alle sind in SO_2 und z. Tl. auch in anderen Lösungsmitteln Leiter. Kationen sind hierbei $P^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $S_2^{\cdot\cdot}$, doch sind auch Kationen der Form $(RCl_n)^{\cdot\cdot}$ und ähnliche möglich. — IV. *Tertiäre Basen.* An folgenden Stoffen wurden Messungen ausgeführt: a) *Chinolin*, *Pyridin*, *α-Pikolin*, *Acetonitril;* b) *Dimethylpyron*, *Phoron*, *Triphenylcarbinol*, *Trimethylcarbinol;* c) *Triphenylmethyl*, *Triphenylmethylperoxyd*, *Triphenylmethylessigsäureester*, *Anthracen.* a) *Chinolin*, *Pyridin* und *α-Pikolin* sind in allen Lösungsmitteln relativ gute Elektrolyte. Zur Erklärung hierfür ist Salzbildung mit dem Lösungsmittel anzunehmen; die Basen würden dann als zweiwertige Kationen zu betrachten sein, z. B. $(C_9H_7N)^{\cdot\cdot}$. *Acetonitril* ist wenig reaktionsfähig. — b) *Dimethylpyron* ist starker Elektrolyt; es tritt $(C_7H_8O_2^{IV})^{\cdot\cdot}$ als Kation in SO_2 auf. Andererseits

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 385—464.

ist nicht zu vergessen, daß auch das Kation $(C_7H_8O_2.H)^\cdot$ und das Anion $(C_7H_8O_2.OH)'$ bei diesem Stoff nachgewiesen sind. *Phoron* ist eine wesentlich schwächere Basis als Dimethylpyron. — *Triphenylcarbinol* ist ein deutlicher Elektrolyt, als dessen Kation $(C_6H_5)_3.C^\cdot$ angesehen werden kann. Wesentlich schlechter leitet *Trimethylcarbinol* [Kation $(CH_3)_3C^\cdot)$]; bei den beiden letzteren Stoffen liegen auch noch andere Möglichkeiten der Ionenbildung vor. — *Triphenylmethyl* ist in SO_2 ein guter Stromleiter, mit ähnlichem Verhalten wie ein organisches Ammonchlorid. Möglichkeit zur Ionenbildung ist nur gegeben nach Entstehen des Salzes mit SO_2, aus dem sich dann das Kation, $[(C_6H_5)_3C]^{\cdot\cdot}$, abspaltet; bemerkenswert ist, daß vorher schon ein isomeres, *einwertiges* Kation auftrat. In fl. Ammoniak leitet Triphenylmethyl nicht. *Limonen* ist in SO_2 praktisch Nichtleiter, *Anthracen* leitet wenig. — V. *Halogenverbb. der Kohlenwasserstoffe* sind alle in SO_2 gute Elektrolyte. *Triphenylmethylchlorid* leitet etwa wie Monomethylammonchlorid; eigentümlich ist eine periodische Zu- und Abnahme der Λ-Werte; das analoge Bromid und Jodid sind gleichfalls gute Leiter; als Kation ist $[(C_6H_5)_3C]^\cdot$ zu betrachten. — Ebenfalls Elektrolyte sind *Trimethylmethyljodid* und *Dipentendihydrojodid*, dagegen sind primäre und sekundäre Carboniumsalze, $RH_2.C.X$ und $R_1R_2H.C.X$ praktisch Nichtelektrolyte. VI. *Säurechloride* und *-bromide.* Zur Untersuchung kamen $POBr_3$, SO_2Cl_2. *Bromacetylbromid, α-Bromisobuttersäurebromid*; sie zeigen z. Tl. Leitvermögen, z. Tl. nicht; für die Elektrolyte ist die Annahme von Kationen der Form $[R.CO]^\cdot$ notwendig. — Allgemein ist also die Fähigkeit zur Ionenbildung viel weiter verbreitet, als gewöhnlich angenommen wird. *Kpl.*

W. Plotnikow. Leitfähigkeit einiger Bromlösungen[1]. — Wie Walden[2] gezeigt hat, sind die meisten Lsgg. der Elektrolyte in Brom Nichtleiter. Vf. untersuchte Lsgg. von $AlBr_7CS_2$, $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ und PBr_5 in Brom und fand, daß diese Lsgg. gute Leiter sind. Verd. Lsgg. zeigten veränderliche Leitfähigkeit, die erst bei einer Konz. von etwa 20 Proz. konstant wird. $SbBr_3$, das auch untersucht wurde, leitet weniger gut und zeigt auch in verd. Lsgg. keine Schwankungen. Die Platinelektroden wurden nicht platiniert, da Brom Platinschwarz auflöst; bei vergleichenden Versuchen mit Kohleelektroden wurden dieselben Werte erhalten. Die Versuche wurden im Thermostaten bei 18° ausgeführt. Spez. Leitfähigkeit von $AlBr_7CS_2$-Lsg. in Brom:

Proz.	21,5	23,3	25,0	27,9	31,9	33,6	35	43	45,7	ges. Lsg.
K	0,0057	0,0057	0,0057	0,0058	0,0058	0,0062	0,0062	0,0062	0,0061	0,0064

Spez. Leitfähigkeit von $AlBr_5C_2H_5CS_2$-Lsg. in Brom:

Proz.	21,5	23,6	26,3	29,6	31,0
K	0,0053	0,0054	0,0056	0,0064	0,0064.

Es ist anzunehmen, daß diese komplexen Verbb. in Bromlsgg. keine weitgehenden Veränderungen erleiden, da sie durch CS_2 wieder unverändert ausgefällt werden. Bei der Auflösung in Brom zerfallen diese Verbb. nach folgender Gleichung unter Bildung von komplexen Ionen:

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 794—810. — [2] Vorstehendes Referat.

$AlBr_7CS_2 = [AlBr_4CS_2]^{+++} + 3\,Br$, $AlBr_5C_2H_5BrCS_2 = [AlC_2H_5 BrBr_2CS_2]^{+++} + 3\,Br$. Spez. Leitfähigkeit von PBr_5-Lsg. in Brom:

Proz.	14,3	15,4	18,8	23,3	28,5	ges. Lsg. etwa 36
K	0,0287	0,0330	0,0430	0,0534	0,0567	0,0534

Spez. Leitfähigkeit von $SbBr_3$-Lsg. in Brom:

Proz.	7,1	20,4	29,4	40,2	47,7
$K.10^{-6}$	0,14	5,2	25	77	98

Versuche mit $AlBr_3$, $S_2Br_2SnBr_4$ und $AsBr_3$ zeigten, daß diese Verbb. den Strom nicht leiten. Die Untersuchungen der Bromlsgg. bestätigen die Ansicht von Walden und Kahlenberg, daß die Leitfähigkeit in demselben Maße vom Lösungsmittel, wie von dem gelösten Stoff abhängig ist. Brom wurde bis jetzt als nicht ionisierend gehalten, die vorliegenden Untersuchungen zeigen uns aber, daß es in vielen Fällen ionisierend wirken kann. *Kpn.*

B. D. Steele u. D. Mc. Intosh. Leitfähigkeit von Stoffen, gelöst in gewissen flüssigen Gasen [1]). — Die Vermutung, daß HCl, HBr, HJ, H_2S und H_3P den in ihnen gelösten Stoffen Leitfähigkeit erteilen würden, bestätigte sich nur zum Teil. Lösungsmittel HCl: NaCl, KJ, $FeCl_3$, H_2O leiten nicht; $KMnO_4$, $NaCH_3COO$, $(NH_4)_2(COO)_2$, NH_4Cl leiten schwach; KCN und Halogensalze von Aminen leiten gut. Lösungsmittel HBr: CCl_3COOH, NaCl, H_2O leiten nicht; KJ und KBr leiten wenig; NH_4CH_3COO, KCN, Diäthyltetramethylammoniumchlorid leiten gut. Lösungsmittel HJ: KCN, KJ, PH_4J und H_2O leiten nicht; Haloidsalze der Amine gut. Lösungsmittel H_2S: HCl, H_2SO_4, NaCl, Na_2S leiten nicht; NH_4Cl leitet schwach; $(NH_4)_2S$ und die Aminsalze leiten gut. In PH_3 konnten keine leitende Lsgg. gefunden werden, selbst die Haloidsalze der Amine leiten nicht. *H. D.*

Alwin Mittasch. Einige Beobachtungen über Lösungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit des Nickelkohlenoxyds [2]). — Das fl. $Ni(CO)_4$ löst nur sehr wenig Substanzen, von den anorganischen nur Chloride, aber auch diese kaum merklich, da seine Leitfähigkeit dabei nicht geändert wird. Von organischen Stoffen wird Campher und A. gelöst, organische Elektrolyte nicht. Nur W., welches sich spurenweise im $Ni(CO)_4$ löst, erhöht die Leitfähigkeit um etwa 20 Proz. Daß $Ni(CO)_4$ kein Ionisationsmittel ist, steht in Übereinstimmung mit seiner geringen Eigenleitfähigkeit (etwa $10^{-9}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$), seiner kleinen D.C. 2,2 und dem kleinen Assoziationsfaktor 0,88. *H. D.*

G. di Ciommo. Über die ionisierende Kraft einiger nichtleitender organischer Flüssigkeiten [3]). — Um zu prüfen, ob schlecht leitende organische Fll. anderen schlecht leitenden Stoffen, die in ihnen gelöst sind, Leitfähigkeit erteilen, untersuchte Vf. S in CS_2, Naphtalin in Benzol und Naphtalin in Toluol. Die Meßmethode ist: Der + Pol einer aus 100 Daniellelementen bestehenden Batterie, deren — Pol geerdet ist, ist verbunden mit einer Elektrode des Widerstandsgefäßes; die zweite Elektrode des letzteren ist mit der Nadel eines Quadrantenelektrometers

[1]) Ref. Chem. News 88, 268; Vortrag vor der Chem. Soc. 5. Nov. 1903. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 37—42. — [3]) Nuov. Cim. [5] 3, 97—121 (1902); Physik. Zeitschr. 4, 291.

verbunden, dessen Quadranten mit den Polen einer 100 Volt-Batterie in Verbindung stehen. Die Nadel empfängt eine gewisse Elektrizitätsmenge aus der Batterie und wird dadurch abgelenkt; dadurch steigt aber gleichzeitig die Elektrizitätsmenge, die sie durch Luftleitung verliert. Die Nadel stellt sich erst dann ein, wenn beide Elektrizitätsmengen gleich sind. Aus der Kapazität des Elektrometers und der Geschwindigkeit der Elektrizitätszerstreuung läßt sich die abgegebene Elektrizitätsmenge, aus dieser und der Potentialdifferenz an den Polen der Widerstandszelle läßt sich der Widerstand derselben berechnen. Die angegebenen Zahlen sind relativ, weil die Kapazität des Widerstandsgefäßes nicht angegeben ist. Aus ihnen läßt sich aber schließen, daß die Widerstände schlechtleitender Flüssigkeiten abnehmen (z. B. CS_2 hat $1{,}7 . 10^{13}$, CS_2 + 1,6 Proz. S hat $0{,}85 . 10^{13}$ Ohm), wenn in ihnen nichtleitende Stoffe gelöst werden, mit wachsendem Zusatz anscheinend einer Grenze asymptotisch zustrebend. Da aber durch Bildung von Ionen der Widerstand sonst in seiner Größenordnung geändert wird, hier aber die Größenordnung gewahrt bleibt, findet wohl eine wirkliche Ionisation nicht statt. *H. D.*

Giulio Coffetti. Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Lösungsmittels und seinem Ionisierungsvermögen. Elektrische Leitfähigkeit und ihre Temperaturkoëffizienten in organischen Lösungsmitteln [1]). — Die Bestimmung des Leitvermögens von $LiCl$, $NaCl$, $CdCl_2$ und CdJ_2 in Methylalkohol, von $NaBr$, $NaCl$, NaJ in Amylalkohol, von $LiCl$ und HCl in Aldehyd und Paraldehyd, von $LiCl$, NaJ und CdJ_2 in Aceton und von LiJ und CdJ_2 in Nitromethan bei verschiedenen Temperaturen führte zu folgenden allgemeinen Ergebnissen: Der Temperaturkoëffizient des Leitvermögens ist verschieden bei *einem* Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln und bei *verschiedenen* Stoffen in demselben Lösungsmittel. Er ist für starke Elektrolyte mit der Verdünnung nur wenig veränderlich und auch bei den verschiedenen Lösungsmitteln nicht sehr verschieden (zwischen 0,012 und 0,014). Bei den schwachen Elektrolyten wächst der Temperaturkoëffizient meist mit der Verdünnung. Da der Aldehyd ein größeres Dissoziationsvermögen zu besitzen scheint, als der Paraldehyd, so dürfte die Assoziation der Fll. nicht ihr Dissoziationsvermögen bedingen. HCl hat in Aldehyd und Paraldehyd ein sehr geringes Leitvermögen, was wohl auf Verb. des Gelösten mit dem Lösungsmittel zurückzuführen ist. — Der großen D. C. des Nitromethans entspricht eine große Leitfähigkeit der Lsgg. von LiJ in diesem Lösungsmittel. *Kpl.*

G. Carrara. Über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in anderen Lösungsmitteln als Wasser. III. Einfluß des Lösungsmittels auf die Überführungszahl [2]). — Bei der Bestimmung der Überführungszahlen von $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $LiNO_3$, $AgClO_3$, $Cu(ClO_3)_2$, $Cd(ClO_3)_2$, $LiClO_3$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, CdJ_2, LiJ, $N(C_2H_5)_4J$, $S(CH_3)_4J$, $Cu(CH_3.CO_2)_2$, $Cd(CH_3.CO_2)_2$, $Li.CO_2.CH_3$, $CuSO_4$ in methylalkoh. Lsg. bei verschiedener Konz. zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Konz., ähnlich wie bei wäss. Lsgg. von

[1]) Gazz. chim. ital. 33, I, 53—68. — [2]) Daselbst, S. 241—311.

CdJ_2, bei denen aus der Überführungszahl auf die Existenz komplexer Ionen geschlossen werden kann. Die Überführungszahlen desselben Salzes in W. und Methylalkohol unterscheiden sich nur wenig voneinander, während bei Änderung der Konz. in demselben Lösungsmittel große Änderungen der Überführungszahl auftreten. Für das Anion sind die Werte der letzteren in Methylalkohol meist wenig höher als in W. Im allgemeinen verhält sich ein Salz in Methylalkohol ähnlich wie in konz. wäss. Lsg.; in beiden Fällen ist partielle Polymerisation vorhanden, die allerdings — bei gleicher Konz. — in Methylalkohol stärker ist als in W. Hieraus sind die Abweichungen in den Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitskurven nichtwäss. Lsgg. von dem theoretischen Verlauf zu erklären. Die größere Polymerisationsfähigkeit nichtwäss. Lösungsmittel hängt zusammen mit ihrer geringeren dissoziierenden Kraft. Falls nicht Nebenrkk. auftreten, nähern sich die Grenzwerte der Überführungszahlen bei steigender Verd. in verschiedenen Lösungsmitteln einander. *Kpl.*

Sijbe Tijmstra. Leitfähigkeitsbestimmungen von Lösungen von Natrium in absoluten und verdünnten Alkoholen und in Lösungen von zwei Alkoholen. Inauguraldissertation Amsterdam (Lobry de Bruyn). 8°. XII u. 76 S. nebst Kurventafeln. Amsterdam, J. H. de Bussy, 1903. — Es wurde die Untersuchung unternommen, hauptsächlich um den Einfluß des Wassergehaltes von alkoholischen Lsgg. von Natriumalkoholaten auf die Geschwindigkeit gewisser Rkk. aufzuklären. Gemessen wurden bei verschiedenen Konzz. an Natrium und verschiedenen Wassergehalten die Leitfähigkeiten der Natriumlösungen in Äthylalkohol, Methylalkohol und in Gemischen von Äthyl- mit Methylalkohol und von Propyl- mit Methylalkohol. Es leiten sowohl die wasserhaltigen wie die wasserfreien Lsgg. des Natriums in den drei Alkoholen den Strom. Die methylalkoholischen Lsgg. leiten besser als die äthylalkoholischen und diese besser als die propylalkoholischen. Der Grenzwert der Molekularleitfähigkeit in den absoluten Alkoholen kann weder gemessen noch berechnet werden, da das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für diese Lsgg. nicht gilt. Die Lsgg. des Natriums in den wasserhaltigen Alkoholen enthalten zwei Elektrolyte, Natriumhydroxyd und Natriumalkoholat; es ist deshalb auch hier nicht möglich, einen bestimmten Dissoziationsgrad anzugeben. Die Molekularleitfähigkeit nimmt bei äthylalkoholischen Lsgg. mit dem Wassergehalt stets zu. In den methylalkoholischen Lsgg. gilt dasselbe für Konzz. über $^1/_4$-normal, während bei geringeren Natriumkonzz. die Leitfähigkeit auf Zusatz von Wasser erst abnimmt und bei größerem Wasserzusatz zunimmt. *Bdl.*

Louis Kahlenberg und Otto E. Ruhoff. Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Amylamin [1]). — Die ziemlich hohe D. C. des Amylamins (4,5) läßt nach der Nernst-Thomsonschen Regel auf eine gute Leitfähigkeit der in ihm gelösten Salze schließen. Die Eigenleitfähigkeit ist $8{,}2 \cdot 10^{-8}$ Ohm^{-1} cm^{-1} bei 25°. Untersucht wurde die Leitfähigkeit von $AgNO_3$, CdJ_2 und $FeCl_3$ (KJ ist nicht merklich l.). Bei den beiden ersten Salzen durchläuft das mol. Leitvermögen mit wachsender Verd. ein Maximum ($AgNO_3$ bei $v = 1{,}158$ l/Mol., $\Lambda = 1{,}476$ bei 25°, CdJ_2 bei

[1]) J. phys. Chem. 7, 254—258.

$v = 1,1$, $\Lambda = 0,54$), bei $FeCl_3$ nimmt Λ mit wachsendem v ab. Die Löslichkeit von $AgNO_3$ ist nahe 1 Mol/0,4 l, die von CdJ_2 etwa 1 Mol/0,8 l; diese Lsgg. sind sehr zäh. Chlf. und Ä., die fast dieselbe D. C. haben (3,95 bzw. 4,37), geben sehr viel schlechter leitende Lsgg. Die Leitfähigkeit der Lsgg. in NH_3, Methylamin, Amylamin nehmen in dieser Reihenfolge ab. *H. D.*

Louis Kahlenberg. Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Sulfocyanaten und Senföl[1]). — Die meisten anorganischen und organischen Stoffe fanden sich sl. in den Sulfocyanaten und Senfölen; KJ, CdJ_2 und $CoCl_2$ haben geringe, aber nicht meßbare Löslichkeit; $AgNO_3$, $FeCl_3$, $HgCl_2$, Trichloressig- und Trichlormilchsäure sind l. in den Sulfocyanaten, $FeCl_3$ und CCl_3COOH auch in den Senfölen. Diese Lsgg. haben eine mit der Verdünnung wachsende Leitfähigkeit, ebenso wie in W. Folgende, aus den Tabellen des Vf. ausgewählte Zahlen geben einen Begriff von den Größenordnungen, in denen sich Löslichkeiten, Leitfähigkeiten und D. C. bewegen. $\varkappa_0$ ist die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, m die stärkste Konz. von $FeCl_3$, die Vf. in seinen Tabellen angibt, also wohl der Löslichkeit nahe kommt (Mol/l), Λ die Molekularleitfähigkeit bei dieser Konz. (reciproke Ohm), D. C. die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

	$10^6 . \varkappa_0$	m	Λ	D. C.
Methylsulfocyanat . .	7,38	0,43	27,20	33,3 (15,5°)
Äthylsulfocyanat . .	4,8	0,897	15,96	31,2 (11,5°)
Amylsulfocyanat . .	14,7	0,34	8,32	17,1 (19,5°)
Äthylsenföl	$< 0,36$	0,33	10,68	22,0 (15°)
Allylsenföl	$< 0,043$	—	—	17,3 (17,6°)

Die Reihenfolge der Lösungsmittel in bezug auf ihre dissoziierende Kraft ist nicht dieselbe für die verschiedenen Salze, auch stimmen die Zahlen nicht mit der Nernst-Thomsonschen Regel, daß mit einer höheren Dissoziationskraft eine höhere D. C. zusammentrifft. Die 1n-Lsgg. von Trichloressigsäure in den hier untersuchten Lösungsmitteln greifen Mg, Na_2CO_3, K lebhaft an, obwohl die Leitfähigkeit der CCl_3COOH-Lsg. in Senföl kleiner ist, als die des H_2O, nämlich $1,8 . 10^{-7}$; $CaCO_3$ und Zn werden nicht angegriffen. *H. D.*

L. Bruner. Über Nitromethan als Lösungsmittel[2]). — Aus der großen D. C. (= 56,4) des *Nitromethans* ließ sich vermuten, daß dieser Stoff erhebliches Ionisationsvermögen besäße. — Die Eigenleitfähigkeit des Nitromethans ist jedenfalls nicht größer als $k_{18} = 6,4 \times 10^{-7}$. 1/Ohm. $CH_3.NO_2$ hat nur beschränktes Lösungsvermögen; es löst z. B.: $SbCl_3$, $SbBr_3$, $HgCl_2$, $CCl_3.COOH$. Die Lösungen besitzen nur geringes Leitvermögen, so daß also dem Nitromethan nur eine geringe Ionisationsfähigkeit zukommt. — Die Leitfähigkeit von *Chlorpikrin*, $CCl_3.NO_2$ ist kleiner als $6,0 \times 10^{-8} \cdot 1/\text{Ohm}$; Ionisationsvermögen besitzt dieser Stoff nicht. *Kpl.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 64—69. — [2]) Ber. **36**, 3297—3298.

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

Franz Fischer. Die Messung von Potentialdifferenzen mittels Telephon als Nullinstrument[1]). — Vf. verwendet als Nullinstrument, sowohl für Potential- wie auch für Widerstandsmessungen ohne Induktorium, also mit Gleichstrom, das Telephon. In dem Brückenzweig, in welchem der Strom auf Null eingestellt werden soll, wird außer Telephon (und bei den Potentialmessungen das zu messende Element) ein Unterbrecher geschaltet, der durch einen, von einem anderen Strom fortwährend ummagnetisierten Magneten getrieben wird. *H. D.*

Albrecht Heil. Beobachtungen über thermoelektrische Ströme und Mitteilungen über ein neues Thermoelement[2]). — Die vom Vf. gegen eine Legierung von 60 Cu + 40 Ni gefundene thermoelektrische Spannungsreihe der Metalle ist: Bi, Na, Cu-Ni, Co, Ni, Te-Bi, Pb, Sn, Tl, Zn, Al, Mg, C, Pt, Ag, Messing, Au, Cu, Cd, Fe, Ce, Zr, Sb, Te, und zwar liegen Te und Bi 0,054 Volt auseinander. wenn der Temperaturunterschied 230° ist. Eine Legierung von 100 Sb mit 57 Zn gibt bei 480° gegen die Cu-Ni-Legierung 0,13 Volt. Die Festigkeit der Sb-Zn-Legierung ist gering, kann aber durch geringen Eisenzusatz stark erhöht werden, ohne daß die Thermokraft leidet. Vf. hat ein Thermoelement hiernach konstruiert, das nach den Messungen der Reichsanstalt 15 bis 20 l Leuchtgas pro Wattstunde verbraucht, während die Gülchersche Säule 48 verbraucht. *H. D.*

Albrecht Heil. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme den wirksamen Körpern durch einen Wärmeübertrager zugeführt wird. [D. R.-P. Nr. 140 834][3]). — Bei diesem Thermoelement wird die Wärme der Heizflammen den wirksamen Körpern durch einen Wärmeüberträger zugeführt, der mit je einem Warmende der beiden wirksamen Körper verbunden ist. Dieser Wärmeüberträger besteht aus einem silbernen Bande zum Zwecke, dem Elemente große Dauerhaftigkeit bei hoher Wärmeausnutzung und großer Festigkeit gegen Temperaturänderungen und gegen mechanische Erschütterungen zu verleihen. *Op.*

G. Paul Droßbach. Thermoelement. [D. R.-P. Nr. 139 926][4]). — Eine oder beide Elektroden des Thermoelementes bestehen aus einer Legierung eines oder mehrerer der Elemente der Cer- und Zirkongruppe mit Kupfer, Silber oder Eisen. *Op.*

Albrecht Heil. Mit einer Antimon-Zink-Legierung betriebene Thermosäule. [D. R.-P. Nr. 139 631][5]). — Der Erfinder hat gefunden, daß, wenn man der Zinkantimonlegierung einen geringen Zusatz Eisen (ungefähr 7 Proz.) oder Kobalt gibt, dieselbe an Widerstandsfähigkeit gewinnt und ihr Wirkungsgrad nicht nur nicht herabgesetzt, sondern sogar vermehrt wird unter gleichzeitiger Erhöhung der Schmelztemperatur. *Op.*

H. Kochan. Beiträge zur Kenntnis der anodisch-polarisierbaren, lichtempfindlichen Goldelektrode[6]). — Vf. setzt die Versuche von Bose

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 18—22. — [2]) Daselbst, S. 91—97. — [3]) Patentbl. **24**, 821. — [4]) Daselbst, S. 588. — [5]) Daselbst. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 33—47, 61—69, 79—83.

und Kochan[1]) über den Einfluß des Lichtes auf das Oxydationspotential einer anodisch-polarisierten Goldelektrode fort, der je nach der Farbe der Belichtung verschieden ist. Die Beziehung vom Potential zur Wellenlänge des Lichtes wird in Tabellen und Kurven dargestellt. Besondere Versuche über den Temperaturkoëffizienten der belichteten und der unbelichteten Elektrode und Vergleich mit der Helmholtzschen Formel, wobei angenommen wurde, daß der Vorgang an beiden Elektroden derselbe, seine Wärmetönung also in beiden Fällen gleich sei, ergab keine der Formel entsprechenden Zahlen, so daß man Irreversibilität des Vorganges annehmen muß. Bei der belichteten Elektrode steigt das Potential mit der Temperatur, bei unbelichteter sinkt es. Wahrscheinlich wird durch die Belichtung das Gleichgewicht verschoben, welches das Potential bestimmt. *H. D.*

G. Bredig. Die Prinzipien der Anwendung der elektrischen Endosmose und damit zusammenhängende Erscheinungen des colloidalen Zustandes[2]). — Vf. faßt in musterhafter Weise unsere Kenntnisse über die endosmotischen Erscheinungen zusammen. Suspendierte Teilchen und feste Körper, sowie auch Colloide, die man als ultramikroskopische feste Suspensionen auffassen kann, laden sich gegen die umgebende Fl. negativ, wenn ihre DC. kleiner ist, als die der Fl. und wandern demgemäß zur Anode, oder wenn die Teile fest liegen, z. B. in Form eines Diaphragmas, so wandert die Fl. zur Kathode. Geringe Verunreinigungen an der Grenzfläche können die Wanderungsrichtung umkehren. Von den Colloiden gehen As_2S_3, Sb_2S_3, CuS, CdS, Ag, Au, Pt, Anilinblau, Indigo, Fuchsin, Tannin, Karamel, Stärke, Hämoglobin, Mastix, Gummigutti zur Anode, dagegen $Fe(OH)_3$, $Cd(OH)_2$, Methylviolett, Hofmanns Violett, Magdalarot zur Kathode. Eiweiß wandert je nach dem Säuretiter verschieden, es gibt eine Wasserstoffionenkonz., bei der Eiweiß nicht mehr wandert, also seine Moleküle keine Potentialdifferenz gegen die Lsg. haben. Die zur Anode wandernden Colloide werden am leichtesten durch Kationen gefällt und umgekehrt. Sehr wahrscheinlich herrscht ein enger Zusammenhang zwischen der Koagulation und den kapillarelektrischen Erscheinungen. *H. D.*

Graf von Schwerin. Über technische Anwendung der Endosmose[3]). — Feste, fein verteilte Stoffe, deren Entwässerung Schwierigkeiten macht, entweder weil sich das Wasser von ihnen schwer trennt, oder weil eine Entwässerung durch Erwärmen in Anbetracht des geringen Wertes des Materials zu kostspielig wird, lassen sich durch Elektrosmose (vgl. voriges Referat) entwässern, z. B. Torf. Die in W. suspendierten Stoffe setzen sich oft fest an die Elektroden an. Bringt man Torfschlamm oder Alizarinpaste auf ein feinmaschiges Sieb, das mit dem negativen Pol verbunden ist, und bringt darüber im Schlamm die Anode an, so wandert das W. durch den Schlamm zur Kathode und tropft lebhaft ab. Mit 13 bis 15 Kilowattstunden kann man 1 cbm W. aus dem Torf entfernen. In einem Bleigefäß mit Kohlenanode setzen sich Alizarin, Torf und Ton als feste, ziemlich trockene Massen an der Anode ab. Die heraus-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 672; Zeitschr. physik. Chem. **38**, 28. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 738—739; Vortrag vor dem 5. internat. Kongreß. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 739—741; Vortrag vor dem 5. internat. Kongreß.

gebrachte Wassermenge ist annähernd proportional der Elektrizitätsmenge, der Proportionalitätsfaktor ist aber verschieden für die verschiedenen Substanzen. Versuchsanlagen im großen sind bereits im Gange. *H. D.*

Jean Perrin. Ermittelung der Bedingungen, die das Zeichen und die Größe der elektrischen Osmose und der Kontaktelektrizität bestimmen[1]. — Die Endosmose (vgl. vorletztes Ref.) spielt bei den Colloiden eine Rolle und wahrscheinlich auch bei den Körnchen und Zellen der lebenden Materie. Um Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen und biologischen Erscheinungen zu finden, hat Vf. sich einen genauen App. zur Bestimmung der Endosmose gebaut; es ist im wesentlichen ein U-Rohr, dessen einer Schenkel in seiner Mitte eine Lage fester, poröser Substanz enthält, und das mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt ist, die durch den Strom endosmotisch durch die feste Lage getrieben wird. Vf. untersucht zunächst den Einfluß der Natur der Fl. (woraus das poröse Material besteht, ist in dieser Arbeit nicht erwähnt). W. wandert bei weitem am besten, weniger (mit abnehmender Stärke) Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol. Merklich ist die Osmose bei Aceton und Äthylacetat, sehr merklich bei Nitrobenzol, unmerklich bei Benzol, Terpentin und Äther. Man sieht, daß die mit elektrolytischer Dissoziationskraft begabten Lösungsmittel wandern; das ergibt sich übrigens ohne weiteres aus dem Gesetz von Coehn[2], nach welchem der Unterschied der D. C. — und diese ist annähernd parallel der Dissoziationskraft — für die Ladung zweier Körper gegeneinander maßgebend ist. *H. D.*

Jean Perrin. Bedingungen, die das Zeichen und die Größe der Kontaktelektrizität bestimmen. [Fortsetzung der vorigen Arbeit][3]. — Die meisten suspendierten Teile wandern im W. mit dem positiven Strom, $BaCO_3$, verhält sich umgekehrt. Unregelmäßigkeiten, deren Ursachen nicht sofort zu erkennen sind, und die darin bestehen, daß manche Stoffe bald mit, bald gegen den Strom wandern, führen zu der Annahme, daß äußerst kleine Spuren von Verunreinigungen den Sinn der Wanderung umkehren können. Besonders ist der Säuretiter von Einfluß. $CrCl_2$, CoO, ZnO, ZnS sind schwach positiv geladen in neutralem, stark positiv in angesäuertem, schwach negativ in alkalischem W. NiO ist positiv in saurem, schwach negativ in neutralem, stark negativ in alkalischem W. CuO und $ZnCO_3$ sind neutral in neutralem, positiv in saurem, negativ in alkalischem W. — Vf. setzte, um die Wirkung der verschiedenen gelösten Ionen kennen zu lernen, geringe Spuren von einer großen Reihe von Ionen zu, und fand, daß alle auf die Wanderung des W. durch eine poröse Wand von violettem Chromchlorid sehr kleinen Einfluß haben. Nur $H^{\cdot}$ und OH' wirken stark. Man wird an die große Empfindlichkeit der lebenden Materie gegen $H^{\cdot}$ und OH' erinnert. *H. D.*

Jean Perrin. Bedingungen, die das Zeichen und die Größe der Kontaktelektrizität bestimmen[4]. — Hier findet Vf., daß die polyvalenten Ionen, die an sich wenig Einfluß auf die Endosmose des W. durch $CrCl_3$-Wände haben, die Wirkung der $H^{\cdot}$- und OH'-Ione verstärken oder schwächen. Zusammenfassend bemerkt Vf. folgendes: Die aktiven Ionen des W., $H^{\cdot}$

[1] Compt. rend. 136, 1388—1391. — [2] Ann. Phys. 64, 217; JB. f. 1898, S. 163. — [3] Compt. rend. 136, 1441—1443. — [4] Daselbst 137, 513—514.

und OH′ laden die Wand entsprechend ihrem Ladungszeichen. In reinem W. laden sich die suspendierten Teile nicht, ihre Empfindlichkeit gegen $H^{\cdot}$ und OH′ ist aber mindestens so groß, wie die der Indikatoren. Jedes polyvalente positive Ion vermindert die Wirkung der OH′-Ionen, jedes polyvalente negative die des $H^{\cdot}$-Ionen. Diese vermindernde Wirkung wächst mit der Konz. und der Valenz der polyvalenten Ionen. — Ähnlich ist die Wirkung von $H^{\cdot}$ und OH′ auf die Ladung der Colloide, deren Vorzeichen ebenfalls sehr empfindlich gegen Säure und Alkali ist. *H. D.*

Jean Perrin. Kontaktelektrizität und Theorie der colloidalen Lösungen[1]). — Aus den obigen Resultaten folgert Vf. folgende Auffassung über den colloidalen Zustand: „Die Oberflächenspannung und Kohäsion begünstigt das Wachsen eines Körnchens, aber die Elektrizitätsbeladung des Körnchens ist ein innerer Grund der Zerteilung und es ist klar, daß es einen Zustand gibt, bei dem sich diese beiden Einflüsse aufheben.“ In einer übersättigten Lsg. bilden sich Kondensationskerne, die sich so lange vereinigen, bis sie imstande sind, ein Elektron zu tragen. Vorher sind sie ungeladen, weil es eine kleinere Elektrizitätsmenge als ein Elektron nicht gibt. Treffen sich zwei solche mit Elektron geladene Körner, so wirkt die elektrische Abstoßung der Vereinigung entgegen. Dieser wirkt nun aber wieder die Oberflächenspannung entgegen, d. h. die Körner mit Elektron vereinigen sich zu so großen Konglomeraten, bis zusammenhaltende Oberflächenspannung und zerreißende Abstoßung der Elektronen sich das Gleichgewicht halten. Verkleinert man nun durch äußere Mittel die Beladung, was z. B. durch Eindringen von Ionen geschehen kann, so wachsen die Körnchen weiter, bis sie eine kritische Größe erreicht haben, bei der sie koagulieren. Vf. erinnert zum Schluß an die Möglichkeit, diese Theorie auf biologische Erscheinungen anzuwenden. *H. D.*

Marcel Ascoli. Die elektrische Osmose im flüssigen Ammoniak[2]). — Nach den Untersuchungen von Perrin war es wahrscheinlich, daß auch flüssiges Ammoniak in Berührung mit festen Körpern eine Spannungsdifferenz gegen diese annehmen, demgemäß die Erscheinung der elektrischen Osmose zeigen werde, da diese Eigenschaft den ionisierenden Fll. und nur diesen zukommt und Ammoniak hierzu gehört. Als reines flüssiges Ammoniak in einem durch eine Scheidewand aus Tonerde geteilten Gefäß, welches Elektroden auf beiden Seiten der Scheidewand enthielt, der Einwirkung des Stromes unterworfen wurde, fand nur eine geringe Bewegung und zwar entgegengesetzt der Stromrichtung statt. Als aber ein wenig Natrium in dem flüssigen Ammoniak gelöst wurde, bewegte sich die Fl., die blau geworden war, sehr lebhaft durch den Stopfen in der Richtung des Stromes. *Bdl.*

Aug. Charpentier. Über den elektrolytischen Transport gewisser Ionen durch Gelatine[3]). — Wenn man einen Tropfen eines Elektrolyten auf Gelatine bringt, so diffundiert der Elektrolyt hinein. Wenn man nun durch die Gelatine Strom schickt, so findet eine Ionenwanderung wie im W. statt und die Ionenbeweglichkeiten sind im allgemeinen von derselben Größenordnung wie in wäss. Lsg.; doch nicht immer, z. B.

[1]) Compt. rend. **137**, 564—566. — [2]) Daselbst, S. 1253—1255. — [3]) Daselbst **136**, 1652.

wandert das Chromation mit einer Geschwindigkeit die der Beweglichkeit des H'-Ions nahe kommt, und zwar zum positiven Pol. In Ton findet die Wanderung der Chromatlösung dagegen zum negativen Pol statt. Es superponiert sich also eine endosmotische Wanderung der gewöhnlichen Ionenwanderung, eine Tatsache, die im übrigen nicht neu ist. *H. D.*

D. Negreano. Elektrische Trennung von Metallpulvern von inaktiver Materie, und des metallischen Teils eines Minerals von seiner Gangart[1]). — Das früher[2]) angegebene Verfahren (Ansammlung des Metallpulvers auf einer elektrisch geladenen Platte) wird eingehender und mit einigen Abänderungen beschrieben. Eine mit dem positiven Pol einer Maschine verbundene Platte bewegt sich über einer anderen, mit dem negativen Pol verbundenen, auf der das Erzpulver liegt. Die Metallteilchen werden abgestoßen und sammeln sich auf der oberen Platte an. *H. D.*

C. Christiansen. Kapillarelektrische Bewegungen[3]). — Ein in einem Uhrglas liegender Quecksilbertropfen polarisiert sich gegen einen Elektrolyten durch die Ausbildung der Helmholtzschen Doppelschicht selbst; das Hg lädt sich in den meisten Elektrolyten positiv. Sendet man durch den Elektrolyten Strom, so bildet sich der Tropfen zu einem Mittelleiter aus. Auf der der Anode zunächst liegenden Seite wird die Selbstpolarisation geschwächt, und demgemäß die Oberflächenspannung vergrößert, auf der anderen verkleinert. Der Hg-Tropfen nimmt eine eiförmige Gestalt an und das Hg strömt auf seiner Oberfläche, den Elektrolyten mit sich reißend, zur Anodenseite. Erhöht man die Stromstärke, so wird die Polarisation auf der Anodenseite schließlich umgekehrt, der Tropfen hat in seiner Mitte einen erhabenen Ring größter Oberflächenspannung und zerreißt dort bei noch höherer Stromstärke. Infolge der Elektrolytströmung im zweiten Stadium sucht sich der Tropfen kathodenwärts zu bewegen. In KCN ist die Selbstpolarisation umgekehrt, und der Tropfen wandert deshalb zur Anode. In NaOH ist die bewegende Kraft schwach, sie kehrt sich bei höheren Stromdichten um. Diese Erscheinungen verursachen auch, daß ein zwischen zwei Elektroden hindurchfallender Hg-Tropfen nicht senkrecht fällt, sondern einen Bogen beschreibt. Die Abweichung von der Geraden ist proportional der Stromstärke, und abhängig von der Natur und Konz. des Elektrolyten. In KCN ist die Erscheinung komplizierter und nicht völlig zu erklären. Während bei anderen Elektrolyten die Abweichung mit wachsender Verdünnung einem Maximum zustrebt, ändert sie bei KCN ihre Richtung. In konz. Lsgg. fällt der Tropfen der Anode, in verd. der Kathode zu; ferner erzeugt Änderung der Stromstärke ebenfalls oft eine Richtungsumkehr. — Zn-Amalgam fällt in HCl, HNO_3, KOH und H_2SO_4 der Anode zu. Man kann auch das Verhalten der Alkaliamalgame studieren, wenn man den ausquellenden Tropfen vor dem Abreißen kathodisch polarisiert. (Die Methode dürfte sicher einen Weg zur Bestimmung des absoluten Potentials liefern. Ref.) *H. D.*

Gouy. Einfluß der Temperatur auf elektrokapillare Erscheinungen[4]). — Nach früheren Versuchen des Vfs. bei 18° haben anorganische

---

[1]) Compt. rend. **136**, 964—965. — [2]) Daselbst **135**, S. 1103. — [3]) Ann. Phys. [4] **12**, 1072—1079. — [4]) Compt. rend. **136**, 653—654.

und organische Stoffe einen mehr oder weniger großen Einfluß auf die Elektrokapillarkurve und auf die Lage des Maximums. Vf. untersucht den Einfluß der Temperatur durch Messungen bei 12 und 52°. Bei W. und den Salzen, die eine geringe Wirkung auf der Kurve haben, erniedrigt sich das Maximum der Kurve durch Temperaturerhöhung merkbar, bei allen um etwa 0,04 Proz. Bei solchen Stoffen, die eine stärkere Wirkung haben, ist der Temperatureinfluß kleiner; bei sehr aktiven Stoffen, wie Resorcin, Kaffeïn u. s. w., wird der Temperatureinfluß umgekehrt, das Maximum geht herauf. *H. D.*

Gouy. Kapillarelektrische Erscheinungen[1]). — Zusammenfassung der Artikel des Vf. über Elektrokapillarkurven, Einfluß der bespülenden Lsg., Einfluß hinzugefügter organischer Stoffe, Form der Kurven u. s. w.[2]). *H. D.*

Gottlieb Kučera. Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber[3]). — Die Oberflächenspannung an der Grenzschicht zweier Fll. ist gleich der Summe der Oberflächenspannungen der beiden minus der Adhäsion, falls keine elektrische Doppelschicht verhanden ist. Dieselbe soll bei dem Maximum der Oberflächenspannung nicht vorhanden sein. Vf. benutzt zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Hg in ihrer Abhängigkeit von der Konz. die *Tropfenwägungsmethode*. Er ließ Hg, welches polarisiert war, aus einer feinen Kapillare austropfen, und bestimmte das Gewicht der Tropfen. Dasselbe ist nach den bisherigen Erfahrungen der Oberflächenspannung der benutzten Fl. proportional. Dabei erhält man gleichzeitig Kenntnis von den kapillarelektrischen Erscheinungen an stets frischen Hg-Oberflächen. Die Methode eignet sich sehr gut zur Aufnahme von Kapillarkurven, deren eine große Anzahl aufgenommen wurde. Aus den gefundenen maximalen Oberflächenspannungen in Lsgg. von H_2SO_4, HCl, KOH, NaOH, KCl, NaCl, KJ, H_2O, CH_3CH_2OH und KCN ergibt sich der Satz, daß die Adhäsion zwischen W. und Hg durch Lsg. von Salzen zunimmt, und zwar mit wachsender D. zuerst schneller, dann langsamer. Diesem Einfluß geht ein Einfluß des Mol. Gew. des Gelösten nebenher, denn ähnliche Verbb. geben eine Adhäsionserhöhung in umgekehrter Reihenfolge ihrer Mol. Gew. Die Adhäsion zwischen Hg und H_2O ist größer als die zwischen Hg und A. Die Kapazität der polarisierten Elektrode ändert sich sowohl mit der Natur wie auch mit der Konz. des Elektrolyten. Beim Kontakt einer frischen Hg-Oberfläche mit einer Salzlsg. kommen Prozesse vor, die ein sekundäres Maximum auf dem aufsteigenden Ast der Elektrokapillarkurve erzeugen. Darüber sind weitere Messungen angekündigt, ebenso wie über den Einfluß der Autodepolarisation auf die Angaben eines Tropfenelektrometers. *H. D.*

Jean Billitzer. Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential; kontaktelektrische Studien I[4]). — Ausführlichere Mitteilung der im Vorjahre veröffentlichten Resultate[5]). Vf. bestimmte die Konz. von Salzen, in denen die Metalle Pt, Pd, Au, Ag, Hg, Cu, Fe gegen die Lsg.

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] **28**, 145—241. — [2]) Compt. rend. **131**, 255, 835; **132**, 822; **134**, 1305 u. s. w. — [3]) Ann. Phys. [4] **11**, 529—560 und 698—725; Habilitationsschrift, Leipzig 1903. — [4]) Ann. Phys. [4] **11**, 903—936. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 638.

keine Potentialdifferenz aufweisen, nach den Methoden: 1. Bewegung eines in der Lsg. hängenden Metallfadens in einem Potentialgefälle infolge der auf ihm erzeugten Doppelschicht, 2. Bewegung eines Metallcolloides aus gleichem Grunde, 3. Stromerzeugung durch Metallpulver, welches durch die Lsg. fällt (vergleichbar mit der Tropfelektrode). Das Aufhören der Bewegung oder der Stromerzeugung bei einer bestimmten Zusammensetzung des Elektrolyten zeigt, daß das Metall das absolute Potential Null hat. Der absolute Nullpunkt liegt, übereinstimmend nach den drei Methoden gemessen mit obigen Metallen, bei — 0,4 Volt für $H_2 \longrightarrow H^{\cdot} = 0$, d. h. um 0,75 gegen die Sauerstoffseite vom Ostwaldschen Nullpunkt (Maximum der Elektrokapillarkurve) verschoben. Die Metalle Pt, Au, Pd haben gegeneinander eine Potentialdifferenz $<$ 0,02 Volt. Vf. modifiziert die Helmholtzsche Theorie der Doppelschichten. *H. D.*

Jean Billitzer. Über die Elektrizitätserregung durch die Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten. Kontaktelektrische Studien II[1]. — Durch eine lange, mit Fl. gefüllte Röhre von einer Elektrode auf die andere fallende Metallteilchen müssen, falls die Theorie der Doppelschicht richtig ist, Strom erzeugen. Die Stromerzeugung hört auf, wenn die Lsg. derart ist, daß das Metall gegen sie das Potential Null hat. Vf. benutzt Ag in verschiedenen Ag-Salzlsgg. Vf. stellt eine Anzahl Versuche an, die die im vorigen Referat erwähnte modifizierte Doppelschichttheorie prüfen. Diese nimmt an, daß die Doppelschicht durch vom Metall ausgesandte oder auf ihm niedergeschlagene Ionen gebildet wird. Die die Beladung der elektrischen Schicht in der Fl. bildenden Ionen bleiben also nicht an der Oberfläche des Metalles, sondern verbreiten sich durch die Fl. Bewegt sich das Metall nun, so besteht der Effekt in einer Konzentrationsverschiebung, die eine Konzentrations-EMK hervorruft. Die Resultate der Arbeit sind schon im wesentlichen in dem vorigen Referat enthalten. *H. D.*

George C. Simpson. Über den Voltaeffekt[2]. — Bringt man in einen Käfig von verzinktem Eisendraht, der geerdet ist, ein Drahtbündel eines anderen, mit dem Quadratelektrometer verbundenen, sonst aber isolierten Metalles, so bewegt sich die Elektrometernadel langsam bis zu einem konstanten Werte. Die so gemessene Potentialdifferenz war je nach der Natur des Metalles verschieden.

Cu	Fe	Sn	Pb	Mg-Al (Magnalium)	Na
+ 0,70	+ 0,40	+ 0,25	+ 0,23	— 0,28	— 0,70

Die Zahlen sind in Übereinstimmung mit den Potentialdifferenzen der Voltaschen Spannungsreihe. Die Einstellung wurde beschleunigt, wenn der Ionengehalt der Luft des Laboratoriums durch Röntgenstrahlen künstlich vergrößert wurde. Eine Beobachtung desselben Phänomens ist von Voller beschrieben[3]. *H. D.*

Wilder D. Bancroft. Chemisches Potential und elektromotorische Kraft[4]. — Vf. veröffentlicht hier einen Auszug aus einem Briefwechsel mit Gibbs, der die Beziehung zwischen der Gibbsschen Formel des chemischen Potentials mit der Nernst-Planckschen Gleichung betrifft.

---

[1]) Ann. Phys. [4] **11**, 937—956; vgl. Zeitschr. Elektrochem. **8**, 638. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 480. — [3]) Daselbst, S. 43. — [4]) J. phys. Chem. **7**, 416—427.

Aus der Gibbsschen Gleichung, nach der die Potentialdifferenz einer Zelle gleich dem elektrochemischen Äquivalent des umgesetzten Stoffes multipliziert mit dem Abfall des „chemischen oder inneren Potentials" ist und mit Anwendung des Avogadroschen Gesetzes ergibt sich die bekannte Formel von Planck[1]). Die rein mathematische Ableitung läßt sich nicht im Auszuge wiedergeben. *H. D.*

E. S. Shepherd. Elektromotorische Kraft von Legierungen von Zinn, Blei und Wismut[2]). — Aus einer Schmelze von Sn + Pb oder Sn + Bi kristallisiert das Sn beim Abkühlen rein aus, aus Pb + Bi zwei verschiedene, beide Metalle enthaltende Phasen. Zur Kontrolle bestimmte Vf. die EMK der Legierungen Bi—Sn gegen Sn in einer Zinnchloridlsg. Bis 95 Proz. Bi hinauf hat die Legierung das Potential des Sn, dann steigt die EMK bis zum Potential des reinen Bi (0,377 Volt gegen Sn). Eine Legierung Pb—Bi gegen Pb in gesättigter $PbCl_2$-Lsg. (Pb stets Anode) hat bis zu 10 Proz. Bi eine wachsende EMK; diese bleibt konstant auf etwa 0,0026 Volt von 10 bis 90 Proz. und steigt dann bis 0,323 Volt. Von 0 bis 10 Proz. bildet sich also nur eine feste Phase verschiedener Zus., von 10 bis 90 Proz. gibt es zwei Phasen, von 90 bis 100 wieder nur eine verschiedener Zus. *H. D.*

Fried. Dolezalek. Über die Energieänderungen bei Konzentrationsverschiebungen in konzentrierten Lösungen[3]). — Die Nernstsche Formel für Konzentrationsketten gilt bekanntlich nur für verdünnte Lsgg., auf die die Gasgesetze noch anwendbar sind. Die Anwendung der Helmholtzschen Dampfspannungsformel ist schwierig, weil die Beziehungen zwischen Dampfspannung und EMK bei mäßig konz. Lsgg. wenig einfach sind. Bei höheren Konz. jedoch wird die Beziehung vom Logarithmus der Dampfspannung zur Konz. wieder linear. Nennt man die Molzahl des Stoffes, die in 1 Mol Wasser gelöst ist, ν, und die Wasserdampfspannung p, so ist $a = \frac{d\,ln\,p}{d\,\nu}$ bei H_2SO_4 von $\nu = 0,1$, d. h. etwa 5 n-Lsg. ab konstant. Vf. stellt die Konstanten a für einige gelöste Stoffe zusammen:

H_2SO_4	8,4	KJ	2,5	$NaNO_3$	1,6
HCl	7,9	BBr	1,8	LiBr	5,8
H_3PO_4	3,0	KCl	1,8	LiCl	4,6
NaOH	7,4	KNO_3	1,2	NH_4Br	2,1
KOH	3,9	NaJ	4,1	NH_4Cl	1,7
K_2CO_3	7,1	NaBr	3,5	$ZnCl_2$	8,4
KF	4,8	NaCl	2,8	$C_3O_3H_8$	1,01

Eine Zeichnung zeigt für einige derselben die Konstanz. Man erkennt einen Zusammenhang mit der Löslichkeit, denn bei chemisch ähnlichen Stoffen hat der löslichere den größeren Wert von a. Von der Temperatur ist a wenig abhängig, nicht in einem die Versuchsfehler der Dampfspannungsmessungen überschreitenden Maße. Die Arbeitsleistung nun, die dem Transport von 1 Mol des gelösten aus der Lsg. von der Konz. ν_1 in die Lsg. von der Konz. ν_2 entspricht, findet Vf. zu

$$A = a \, . \, R\,T\,ln\,\frac{\nu_2}{\nu_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

---

[1]) Ann. Phys. 40, 574; JB. f. 1890, S. 338. — [2]) J. phys. Chem. 7, 15—17. — [3]) Ber. Phys. Ges. 1903, S. 90—100.

diejenige, die dem Transport von 1 Mol W. entspricht,

$$A' = a.RT(\nu_1 - \nu_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Mit Hilfe des a kann man die Dampfspannungskurven der gelösten Stoffe berechnen, was z. B. bei HCl sich den Messungen gut anschließende Werte gibt. Als Beispiel berechnet Vf. die freie Energie der Rk. $^1/_2$ Zn + HgCl = Hg + $^1/_2$ $ZnCl_2$, in der nur das $ZnCl_2$ eine Änderung in der Konz. erleidet, mit Hilfe des Wertes $a = 8,4$. Die Übereinstimmung mit Messungen von Intosh[1]) ist vorzüglich. Aus $a = 2,2$ für $ZnSO_4$ läßt sich die EMK des Clarkelementes berechnen (15°)

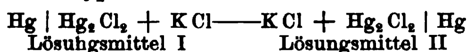
$ZnSO_4$	33,2	29,1	20,9	16,66 Proz.
EMK ber.	1,433	1,438	1,450	1,457
EMK beob.	1,433	1,439	1,452	1,457

Ein weiteres Beispiel, die EMK der Chlorwasserstoffkette, gibt ebenso gute Resultate.

HCl	5,00	6,43	11,20	12,14 n
EMK ber.	1,20	1,14	1,00	0,98
EMK beob.	1,19	1,15	1,01	0,98

Für Fälle, wo das W. der entstehende oder verschwindende Tl. ist, z. B. für die EMK der Knallgaskette oder Zersetzungsspannung des W., gibt Gleich. 2 ebenfalls gute Werte. Beteiligen sich sowohl Lösungsmittel wie gelöste Stoffe, so gilt die Gleichung: $A \pm A' = aRT\ln \nu_2/\nu_1 \pm aRT(\nu_1 - \nu_2)$, wobei das +-Zeichen zu setzen ist, wenn beide Stoffe bei der Rk. verbraucht werden, das —-Zeichen, wenn die Rk. unter Wasserbildung verläuft. Beispiele sind die Akkumulatorrk., sowie die Oxydation des Cl_2 in wässer. Lsg., $Cl_2 + H_2O = 2\ HCl + O$. *H. D.*

D. McIntosh. Potentialdifferenzen mit gesättigten Lösungen[2]). — Nach der Diskussion von Luther[3]), Bucherer[4]) und Miller[5]) muß eine Kette des Typus


Hg | Hg_2Cl_2 + KCl——KCl + Hg_2Cl_2 | Hg
Lösungsmittel I Lösungsmittel II

das Potential Null haben, wenn die Lösungsmittel sich nicht mischen und der Bodenkörper kein Hydrat bildet. Wenn aber die Lösungsmittel mischbar sind, so ist das System nicht im Gleichgewicht und hat eine EMK. Über den Mechanismus der Stromerzeugung kann man verschiedene Hypothesen aufstellen, die zugleich einen Fingerzeig über die Stromrichtung geben können. Vf. fand zwar stets eine EMK (in folgenden Zellen war die Wasserseite stets Anode), doch ließen die Versuche über die Hypothesen keine Schlüsse zu. Gemessen wurden Ketten obiger Zusammensetzung mit W. als eines, Mischungen von W. mit Methyl- oder Äthyl-A. als anderes Lösungsmittel, auch indem das KCl durch $CdCl_2$ ersetzt wurde. Ferner wurden mit denselben Lösungsmitteln Elektroden von Ag in $AgNO_3$ und Pb in $PbCl_2$ versucht. Nebenbei wurde die Löslichkeit von KCl in den A.-W.-Gemischen bestimmt. *H. D.*

---

[1]) J. phys. Chem. 2, 185; JB. f. 1898, S. 171. — [2]) J. phys. Chem. 7, 348—355. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 529; 22, 85; 26, 170; JB. f. 1896, S. 99; f. 1897, S. 276; f. 1898, S. 165; Zeitschr. Elektrochem. 8, 403. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 328; 22, 590; JB. f. 1896, S. 99, 110; f. 1897, S. 276. — [5]) J. phys. Chem. 1, 521.

J. N. Brönsted. Zur Berechnung der elektromotorischen Kraft zweier gegeneinander geschalteten Elemente des Kalomeltypus [1]. — Vf. wendet sich gegen die Formeln für Konzentrationsketten ohne Überführung, die von Ostwald und Jahn in ihren Lehrbüchern angegeben sind. Er gelangt zu der Differentialgleichung: $-(n_1 + n_2) R T d(\ln p) = n_1 n_2 \varepsilon_0 d\pi$, deren Lösung die Formel $\pi = \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2} \cdot \frac{R T}{\varepsilon_0} \ln \frac{p_1}{p'}$ ist. π ist die EMK, n_1 die Wertigkeit des Metalles, n_2 die des Anions, R Gaskonstante, T absolute Temperatur, ε_0 die Faradaysche Konstante, p_1 und p' die beiden Konzz. der Metallionen auf beiden Seiten des Elementes. *H. D.*

Ernst Cohen und J. W. Commelin. Die elektromotorische Kraft der Daniellschen Kette [2]. — Chaudier [3] hat auf Grund seiner Messungen über die EMK von Zn-Cu-Elementen mit verschiedenen Konzz. des Zinksulfates theoretische Betrachtungen über die EMK solcher Ketten angestellt. Vff. widerlegen letztere in gleicher Weise wie Danneel [4] und zeigen experimentell, daß auch die Versuche Chaudiers nicht richtig sind, da ein Maximum bei der Konz. $ZnSO_4 \, 7 H_2O$ auf 200 g Wasser nicht vorliegt. Die Nernstsche Formel stimmt mit den richtigen Messungen vollkommen. *H. D.*

Ewald Rasch. Verfahren zur Erzeugung von Elektrizität mit Hilfe von Gasketten [D. R.-P. Nr. 143 423] [5]. — Die Reduktions-, bzw. Oxydationsgase, welche zweckmäßig unter relativ höherem Druck als der Elektrolyt stehen, werden durch erhitzte Wände aus Leitern zweiter Klasse in den Elektrolyten eingefördert. Letzterer kann aus leitenden Gasen, bzw. leitenden Flammen bestehen. *Op.*

Union, Elektrizitätsgesellschaft. Nasses Gaselement. [D. R.-P. Nr. 142 227] [6]. — Die Kathode eines solchen Elementes besteht ihrem wirksamen Bestandteil nach aus Acetylenkupfer, die Anode aus einer für den Elektrolyten unangreifbaren Substanz, z. B. Kohle, Platin. Als Elektrolyt kann zweckmäßig eine Lsg. von Hämatin bzw. Hämochromogen in Alkali verwendet werden. Der Vorgang in einem solchen Element ist folgender: Der Elektrolyt nimmt entweder von der Anode (z. B. unter Vermittelung von Platinschwarz) oder aus direkt in ihn einzuleitender atmosphärischer Luft Sauerstoff auf, das reduzierte Hämatin, d. i. Hämochromogen, verwandelt sich in Hämatin. Dieses oxydiert das Acetylenkupfer zu CO_2, H_2O und CuO. Das CuO wird durch beständig zugeleitetes Acetylen wieder in Acetylenkupfer verwandelt. *Op.*

Carl Düsing. Elektrode aus Zink. [D. R.-P. Nr. 139 731] [7]. — Als Lösungselektrode für galvanische Elemente verwendet Vf. eine gleichmäßige Legierung von Zink mit 4 bis 15 Proz. Eisen, wie sie z. B. als Hartzink bekannt ist, das eine große Widerstandsfähigkeit besitzt. *Op.*

Heinrich Putz. Positive Polelektrode für galvanische Elemente. [D. R.-P. Nr. 144 397] [8]. — Die Polarisationsmasse besteht aus einem Gemenge von Mangansuperoxydhydrat (künstlichem Superoxyd), Braun-

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 158—163. — [2] Zeitschr. Elektrochem. **9**, 431—435. — [3] Compt. rend. **134**, 277. — [4] Zeitschr. Elektrochem. **8**, 170. — [5] Patentbl. **24**, 1379. — [6] Daselbst, S. 1008. — [7] Daselbst, S. 588. — [8] Daselbst, S. 1485.

stein (natürlichem krist. Superoxyd) und Graphit oder leitender Kohle, welches zu dünnen Blättchen oder Körnern stark verdichtet und um einen hohlen, oben offenen porösen Kohlencylinder gelagert ist. *Op.*

Hermann Bley. Galvanisches Doppelelement. [D.R.-P. Nr. 138227][1]). — Bei diesem galvanischen Doppelelement, bei welchem zwei ineinander gesetzte und auf Spannung geschaltete Einzelelemente durch eine beiden Elementen gemeinsame Gefäßelektrode aus Pb voneinander getrennt sind, ist letztere in $CuSO_4$-Lsg. oder irgend einem sich ähnlich verhaltenden Elektrolyten eingesetzt, so daß sich eine als positive Polelektrode des äußeren Elementes dienende Schicht von Cu oder anderem Metall an der Außenseite des Bleicylinders sich bildet, während die Innenseite derselben als negative Polelektrode des inneren Elementes dient. *Op.*

R. A. Lehfeldt. Zur Thermodynamik des Cadmiumelementes[2]). — Cohen[3]) berechnet die Reaktionswärme desselben zu 47880 cal. (elektrisch) und 47286 cal. (calorimetrisch). Die Rechnung gründet sich auf den Wert des dynamischen Äquivalentes 4,234 Joule bei 18°. Diese Zahl ist zu hoch. Neuberechnung der Rowlandschen Versuche durch Day[4]) ergab 4,184. Rechnet man mit dieser Zahl und dem elektrochemischen Äq. 96600 Coulombs, so erhält man in besserer Übereinstimmung als Cohen: Joule 197450 elektrisch, 197540 calorimetrisch. *H. D.*

Karl Schaum und Richard von der Linde. Über Oxydations- und Reduktionspotentiale[5]). — Zunächst wurden Potentiale von Pt-Draht in verschiedenen Mischungen von *Ferri*- und *Ferrocyanalkali* bei 25 bis 50° gemessen[6]). Aus der Petersschen Formel[7]) berechnet sich aus je 26 Messungen in guter Konstanz die Wärmetönung der Rk. in dem Element (die Messungen wurden gegen eine Normalelektrode gemacht) $Hg + FeCy_6''' + Cl' \longrightarrow FeCy_6'''' + HgCl_{fest}$ nach der Helmholtzschen Formel zu 11680, aus der van't Hoffschen Formel zu 11580. Diejenige der Rk. $FeCy_6''' \longrightarrow FeCy''''$ ist 21730 bzw. 21670. Die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten dieser beiden Rkk. sind 1,18 bzw. 11,65 bei 25° und 0,522 bzw. 10,42 bei 50°. Die EMK einer Kette, gebildet aus zwei Platinelektroden in zwei verschiedenen Ferri-Ferromischungen, muß, da die Wärmetönung der in einem solchen Element vor sich gehenden Rk. Null ist, der absoluten Temperatur proportional sein, was sich annähernd bestätigt. — Die zweite Versuchsreihe galt *Sulfit*-*Sulfat*-Mischungen. Die Messungen haben keine einheitlichen Gesichtspunkte ergeben. Die früher[8]) gefundene Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung bei Zusatz von Benzylalkohol bestätigte sich nicht[9]). *H. D.*

J. Scobai. Experimentelle Studien über die Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Kräfte einiger starker Oxydationsmittel[10]). —

---

[1]) Patentbl. **24**, 439. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 745. — [3]) Daselbst **34**, 620. — [4]) Physic. Rev. **6**, 193. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 406—409. — [6]) Vgl. Schaum, daselbst **5**, 316; **7**, 483. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 193; JB. f. 1898, S. 170. — [8]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 483. — [9]) Näheres: von der Linde, Dissertation Marburg 1902; Schaum, Marburger Sitzber. 1902, S. 21. — [10]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 879—887.

Vf. bestimmten die EMK einer Reihe von Oxydationselektroden (Platin in das zu messende Oxydationsmittel tauchend) gegen die Normalelektrode nach der Kompensationsmethode. Es kam darauf an, den Gang des Oxydationspotentials mit der Wasserstoffionenkonz. zu messen und zu ermitteln, ob man mit Elektroden, die praktisch nicht umkehrbar sind (wohl aber theoretisch), konstante und reproduzierbare Werte bekommt. Das war der Fall mit unangreifbaren Elektroden in MnO_2 als Brei, $KMnO_4$ gesättigt, CrO_3 gesättigt, $Na_2S_2O_8$ gesättigt in 1-, 12-, 22-norm. und in konz. H_2SO_4. Als weitere Ergebnisse sind zu nennen: Die Elektroden bleiben lange Zeit konstant, Einführung einer neuen Elektrode an Stelle einer anderen ändert den Endwert nicht. Die EMK ist meist unabhängig vom Elektrodenmaterial (Pt-Blech, eingebrannte Pt-, platinierte Pt-, vorgebadete und nicht vorgebadete Elektroden); Ausnahme ist eine eingebrannte Pt-Elektrode [1]) in konz. H_2SO_4, und Ir-Elektrode, die zu kleine Werte geben. Die beobachteten Werte scheinen also für die Oxydationsmittel charakteristische Größen zu sein. Da es nur auf die Konstanz der Werte ankam, nicht auf die Absolutwerte, sind die Diffusionspotentiale nicht in Abzug gebracht. Wir sehen deshalb von der Wiedergabe der Werte ab. *H. D.*

Berthelot. Ein Gesetz, welches die elektromotorischen Kräfte von Ketten darstellt, die auf der Wechselwirkung von Salzlösungen und löslichen Elektrolyten beruhen [2]). — Vf. setzt seine Messungen über Flüssigkeitsketten fort, um sein von ihm für neu gehaltenes Gesetz zu beweisen, nach welchem die Summe der EMKK der Ketten Pt | Alkali—Salz | Pt und Pt | Salz—Säure | Pt gleich der EMK der Kette Pt | Alkali—Säure | Pt ist. Zunächst ist das „Gesetz“ gemäß der Nernstschen Formel selbstverständlich und bereits mehrfach bestätigt worden, also nicht „neu“. Ferner benutzt Vf. zu seinen Messungen einfache Platinelektroden in den betreffenden Elektrolyten, die also keineswegs definierte Werte geben können, weil ihr Gasgehalt, wenn auch im Anfang $^1/_5$ Atmosphärendruck Sauerstoff entsprechend, sich im Verlauf der Messung ändern muß. Die Werte, die Vf. für seine Elemente bekommen hat, lohnen sich nicht der Wiedergabe. Einige Beispiele sind HCl | NaCl = 0,17, NaCl | NaOH = 0,40, HCl | NaOH = 0,55 Volt, also die Summe 0,57 statt 0,55; für NaOH | CH_3COOH bekommt er 0,57, also denselben Wert wie für NaOH | HCl, wiewohl bekanntlich die $H^{\cdot}$-Konz. in der Essigsäure vielfach kleiner ist. Da die EMK der Kette HCl | NaOH, richtig gemessen, 0,8 Volt beträgt, ist auch auf die Übereinstimmung nichts zu geben. Weiter werden Ketten des Typus Zn | Zn—Salz—Na-Salz—Säure—NaOH—Na-Salz—Zn-Salz—Zn gemessen, die das Gesetz ebenfalls bestätigen. Als Säuren werden benutzt HCl, HNO_3, H_3BO_3, HCOOH, CH_3COOH, $(COOH)_2$, $C_2H_4(OH)(COOH)_2$, als Base statt Na auch NH_4. Die Werte der Ketten bewegen sich zwischen 0,015 und 0,02 Volt, also innerhalb der Beobachtungsfehler, zumal der Vf. als Normal-EMK, gegen die er seine Ketten kompensiert, Kombinationen von Elementen, wie Bunsen-, Daniell- u. s. w. -Elemente benutzt, die bekanntlich nicht genau

[1]) Cottrell, Zeitschr. physik. Chem. 42, 405; vgl. diesen JB., S. 189. — [2]) Compt. rend. 136, 413—426.

reproduzierbar sind. Um die Abweichungen von seinem Gesetz zu erklären, zieht Vf. die Helmholtzsche Formel heran. *H. D.*

Berthelot. Gesetz der elektromotorischen Kräfte von Salzlösungen; Einfluß der Temperatur[1]). — Vf. prüft sein Gesetz (vgl. voriges Ref.) bei höheren Temperaturen mit denselben Ketten (mit Zn–Zn–Salz-Elektroden). Die Werte zwischen 50 und 60° bewegen sich zwischen 0 und 0,015 Volt. Wiewohl z. B. die Messungen an der Kette, in der die Säure HNO_3 ist, zwischen —0,01 und +0,015 schwankten, erklärt Vf. dieselben für eine Bestätigung seines Gesetzes. *H. D.*

Berthelot. Neue Studien über ein Gesetz, welches elektromotorische Kräfte betrifft, die durch Wechselwirkung von Salzlösungen erzeugt werden[2]). — Vf. setzt die Bestätigung seines Gesetzes fort, indem er in den Ketten Säure–Salz, Salz–Alkali, Säure–Alkali statt des Platins als Elektroden die Metalle Hg, Cu, Zn-Amalg., Pb, Ag, Al, Fe, Cd, Ni, Pd und Sn benutzte. In allen Fällen, auch wenn er Aluminium in Schwefelsäure tauchte (!), fand er sein Gesetz, daß die Summe Säure | Salz + Salz | Alkali gleich Alkali | Säure ist, bestätigt. In bezug auf das Berthelotsche Gesetz der maximalen Arbeit unterscheidet er zwischen den hier gemessenen, wo die chemische Reaktion nicht die Quelle der elektrischen Energie sei, und gewöhnlichen Daniellelementen, wo sie es ist. In letzteren sei der Sitz der EMK an den Elektroden, in diesen jedoch im Diaphragma, das die Fll. trennt. Hiervon ausgehend, konstatiert Vf. einen Unterschied zwischen Ketten, die Arbeit zu liefern vermögen, und solchen, die es nicht können; so könnten Potentialdifferenzen, die durch Diffusion entstehen, äußere Arbeit in größerer Menge nicht liefern. Es ist dem Vf. nämlich nicht gelungen, Elektrolyse mit seinen Elementen hervorzurufen, was natürlich auf den großen inneren Widerstand seiner durch mehrere Heber verbundenen Elemente und z. Tl. auf Polarisation zurückzuführen ist. *H. D.*

Berthelot. Über eine neue allgemeine Beziehung zwischen den elektromotorischen Kräften von Salzlösungen[3]). — Hier verallgemeinert Berthelot sein Gesetz. Statt Säure und Alkali kann man zwei beliebige Salze, statt des Neutralsalzes die Mischung dieser beiden einsetzen. Die EMK von $CuSO_4$ gegen eine Mischung von $CuSO_4 + ZnSO_4$ plus der EMK von dieser Mischung gegen $ZnSO_4$ ist gleich der EMK von $CuSO_4$ gegen $ZnSO_4$. Oder die EMK eines Salzes von $^1/_1$ Normalität gegen dasselbe Salz von $^1/_{10}$ Normalität ist ebenso groß, wie die Summe der EMK der beiden Lösungen, jede einzeln gegen eine Mischung der beiden gemessen; das ist die bekannte Nernstsche Formel der Konzentrationsketten. Die Versuche des Vfs. teilen sich in sechs Abteilungen: 1. Salze starker Säuren, z. B. $ZnSO_4$ | $ZnSO_4 + CuSO_4$ | $CuSO_4$, 2. Salze schwacher Säuren, 3. Säure und Neutralsalz, 4. Base und Neutralsalz, 5. Doppelsalze, 6. Oxydationsketten. In allen diesen Abteilungen findet Vf. sein Gesetz durch viele Einzelbeispiele bestätigt, ja sogar, wenn er in der ersten Kette Zinkelektroden nahm, Zn also in $CuSO_4$ auf der einen und in $ZnSO_4$ auf der anderen Seite tauchte! *H. D.*

[1]) Compt. rend. **136**, 481—485. — [2]) Daselbst, S. 1109—1118. — [3]) Daselbst, S. 1357—1373.

Berthelot. Elemente mit zwei Flüssigkeiten: elektromotorische Kräfte; Kondensation; Umwandlung der Energie an den Elektroden [1]). — Diese Arbeit enthält nur theoretische Betrachtungen über Ketten, die äußeren Strom zu liefern imstande sind, die Vf. nunmehr definitiv von nicht stromliefernden unterscheidet. Die gemessenen Werte ständen mit dem Berthelotschen Gesetz der maximalen Arbeit in Übereinstimmung, und wo Ausnahmen vorkämen, seien diese den Änderungen der Energie zuzuschreiben, die durch die Passage des Stromes durch die Elektroden hervorgebracht wären. — Nun waren die von Vf. gemessenen elektromotorischen Kräfte inkonstant, was die Folge der Polarisation ist, was Vf. aber mit folgender neuen und merkwürdigen Theorie zu erklären sucht. Nach dieser findet, wenn man die Fll. eingießt, Elektrizitätsverteilung statt. Die beiden Elektroden müssen erst die beiden Hälften der Zellen, die Vf. als Kondensatorplatten auffaßt, laden, und dazu gehört Zeit, so daß man richtige Werte nicht sofort bekommt. Ferner ändert sich das Element infolge der chemischen Reaktionen in ihm, und schließlich finden durch Feuchtigkeit der Luft und der Glaswände u. s. w. Elektrizitätsverluste statt. Auch können an den Elektroden Polarisationserscheinungen auftreten, da durch die Verbreitung der Elektrizität durch die Zellwände und die Atmosphäre „sich eine gewisse elektrische Opposition zwischen den zwei Flüssigkeiten und besonders zwischen den beiden Elektroden auszubilden strebt“. Im weiteren geht Vf. auf die Hypothese, nach der die Elektrizität infolge des Durchganges durch die Elektrodenplatten ihre Energie ändern soll, näher ein. — Sein Befund, daß die Kette NaOH | HNO_3 bei 15° 0,55 Volt, bei 54° jedoch 0,78 Volt zeigt, wiewohl die Wärmetönung einer EMK von 0,56 Volt entspreche und sich mit der Temperatur nicht ändere, sei analog der durch die Helmholtzsche Gleichung beschriebenen Erscheinung, doch gelte diese nur für solche Elemente, bei denen die Elektroden eine Änderung erleiden, während bei des Vfs. Elementen der Sitz der EMK in der porösen Tonzelle sei, und die Elektroden nur die Rolle von Umformern spielten. Diese Erörterungen des Vf. sind natürlich ad hoc gemachte, aber vollkommen unzutreffende Hypothesen. *H. D.*

Berthelot. Untersuchungen über Ketten mit einer Flüssigkeit und mit zwei Flüssigkeiten. Bestätigungen [2]). — Vf. beweist hier mit vielen Versuchen wieder ein für ihn neues Gesetz, daß nämlich die EMK einer Kette Pt | Salz oder Säure | Zn gleich ist der Summe der Ketten Pt | Salz oder Säure | Cu und Cu | Salz oder Säure | Zn. Vf. findet für die drei Ketten: 1,20, 0,18 und 1,03 Volt. Daß das Element Pt–Zn eine größere EMK hat als das Cu–Zn, liege daran, daß die Oxydationswärme des Pt kleiner sei. Weitere zahlreiche Messungen betreffen Elemente aus zwei Elektrolyten, in denen zwei verschiedene Metalle als Elektroden dienen. *H. D.*

Berthelot. Beziehungen zwischen den Elementen mit mehreren Flüssigkeiten [3]). — Zusammenstellung einer großen Reihe von Messungen, die folgende neue Beziehung beweisen sollen. Ist die EMK der Kette

---

[1]) Compt. rend. 136, 1497—1505. — [2]) Daselbst, S. 1601—1608. — [3]) Daselbst 137, 285—290.

$M_1 \mid A—B \mid M_2 = \alpha$, die der Kette $M_1 \mid B—A \mid M_2 = \beta$, diejenige von $M_1 \mid A \mid M_2 = \gamma$ und $M_1 \mid B \mid M_2 = \delta$, worin M_1 und M_2 zwei verschiedene Metalle und A und B zwei Elektrolyte bedeuten, so ist $\alpha + \beta = \gamma + \delta$. Eine ähnliche Gleichung ergibt sich, wenn noch mehr Fll. dazwischen geschaltet werden. Die Bestätigung erfolgt mit einer Fehlergrenze bis 0,13 Volt, während Vf. seine früheren Gesetze mit derselben Methode mit Ketten bewiesen hat, deren EMK Größenordnung von 0,01 Volt hatten. *H. D.*

Berthelot. Bemerkungen über die Beziehungen zwischen Elementen, gebildet durch dieselben Flüssigkeiten, die zwischen gleichen oder verschiedenen Elektroden sich befinden [1]). — Vf. findet, daß zwei Metalle dieselbe EMK gegeneinander behalten, welches auch die zwischen ihnen liegende Fl. sei. Als Beispiel werden die Metallpaare Zn–Cu, Cu–Pt und Zn–Pt in verschiedensten Lösungen gemessen. Er findet das neue Gesetz bestätigt, d. h. er findet dieselbe EMK, gleichgültig ob z. B. in dem Zn–Cu-Element Na_2SO_4 (also keine Zinkionen) oder $ZnSO_4$ (also viele Zinkionen) sich befindet. Als Erklärung stellt Vf. die neue Hypothese auf, daß die EMK nur abhängig sei von den Potentialen zwischen Metall und Luft, und daß „die Rolle der Kontakte zwischen Flüssigkeiten und Metallen untergeordnet sei". Folgende originelle Rechnung dient als Beweis dieser Hypothese:

Bildungswärmen: Zn + O = 83,5, Cu + O = 37,7, Pt + O = 18 cal.
Potentialdifferenzen damit berechn.: Zn Cu = 1,0, Zn Pt = 1,4, Cu Pt = 0,4 Volt,
Potentialdifferenzen gefunden: Zn Cu = 0,94 bis 1,19, Zn Pt = 1,2 bis 1,66,
Cu Pt = 0,3 bis 0,59.

Die Übereinstimmung ist nach Vfs. Ansicht überzeugend. *H. D.*

Berthelot. Elemente mit mehreren verschiedenen Flüssigkeiten mit gleichen metallischen Elektroden [2]). — Vf. macht zunächst eine größere Anzahl von Versuchen, um das in der vorigen Arbeit gefundene neue Gesetz zu bestätigen. Da nach diesem Gesetze die Potentiale nur von der Oxydationswärme der Metalle abhängig sind, so müssen zwei gleichartige Elektroden in verschiedenen Lsgg. gegeneinander die EMK Null haben. Vf. bestätigt diese Forderung, indem er z. B. für die Kette Zn | $ZnSO_4—Na_2SO_4$ | Zn das Potential 0,00 findet. (Bekanntlich hat aber in Wirklichkeit eine solche Kette, die eine Konzentrationskette in bezug auf $Zn^{••}$-Ionen darstellt, eine erhebliche EMK, die nach zehntel Volt zählt.) Infolgedessen müßten auch Ketten wie Zn | H_2SO_4 —NaOH | Zn die EMK Null haben. Das ist aber in Widerspruch mit dem früheren Gesetz (vgl. S. 174), und Vf. findet dementsprechend für diese Kette 0,20 Volt, für eine analoge Kette mit Cu 0,13, mit Pt 0,55 Volt, und zwar übereinstimmend (mit 40 Proz. „Versuchsfehler"), ob man noch andere Fll. zwischen Säure und Alkali schaltet, oder nicht. Die beiden Gesetze widersprechen sich hier also, und das kommt nach Meinung des Vfs. daher, daß die Fll. im letzten Falle auf die Elektroden wirken (auch beim Pt). Vf. bemerkt, „daß er sich auf nähere Erklärungen über die Hypothese, die man hierfür aufstellen kann, nicht einlassen wolle". *H. D.*

[1]) Compt. rend. **137**, 291—292. — [2]) Daselbst, S. 421—430.

Berthelot. Über die elektromotorischen Kräfte, die vom Kontakt und den gegenseitigen Wirkungen von Flüssigkeiten herrühren [1]). — Dieser Artikel enthält nur allgemeine Phrasen über die Neuheit sowie den theoretischen und technischen Wert der obigen Untersuchungen Berthelots über Flüssigkeitsketten. Vf. begleitet mit diesen Bemerkungen die Übergabe seiner gesammelten Arbeiten über dieses Thema [2]) an die Akademie. Die empfehlenden Worte über die Arbeiten kann man kurz gefaßt folgendermaßen in die Sprache der deutschen Wissenschaft übertragen: Die Arbeiten enthalten experimentelle Bestätigungen mit unzureichenden Mitteln einer Theorie (Additivität der Potentiale), die lange bekannt ist (Nernstsche Formel). Wo die Messungen aber versagen, sind Hilfshypothesen aufgestellt, die den Stempel der Unrichtigkeit an sich tragen, die aber trotzdem durch weitere unrichtige Messungen gut bestätigt werden. *H. D.*

H. Danneel. Über die elektromotorischen Kräfte der Neutralisation. Bemerkung zu einer Arbeit von Berthelot [3]). — Vf. setzt des genaueren auseinander, daß die von Berthelot veröffentlichten Messungen über Flüssigkeitsketten [4]) wegen mangelhafter Meßanordnung unrichtig sind und daß das „neue Gesetz“ (vgl. S. 174) ohne weiteres aus der Nernstschen Formel sich ergibt. Es wird gezeigt, daß die EMK der Kette Pt_{H_2} | Na O H—H Cl | Pt_{H_2}, auch wenn beide Elektroden statt mit Wasserstoff mit Sauerstoff bespült sind, sich zu 0,7955 berechnet, während *richtig* ausgeführte Messungen 0,8 Volt ergeben. *H. D.*

C. J. Reed. Berthelots Gesetz betreffend die elektromotorischen Kräfte von Zellen, die auf der Wechselwirkung von Salzlösungen und löslichen Elektrolyten beruhen [5]). — Vf. akzeptiert das Gesetz von Berthelot (S. 174), aber verändert es in folgender Weise: „Wenn eine Base auf eine Säure wirkt, so ist die entwickelte EMK Null. Wenn ein Salz auf die korrespondierende Säure oder die korrespondierende Base wirkt, so ist die EMK ebenfalls Null. Die EMK an der Berührung zweier Flüssigkeiten, ob sie miteinander reagieren oder nicht, ist Null unter allen Umständen. Die EMK zwischen einer Platinplatte und einer Base und die EMK zwischen der Platinplatte und einer Säure, getrennt gemessen, sind gleich der Summe dieser elektromotorischen Kräfte, gleichzeitig gemessen.“ Vf. hat nicht bedacht, daß er hierdurch eine Rk. gefunden hat, die von selbst verläuft, aber keine Arbeit leistet, und daß er somit einmal wieder das perpetuum mobile erfunden hat. *H. D.*

J. K. H. Inglis. Bemerkungen zur Elektrochemie der Übermangansäure [6]). — Zweck der Arbeit ist, die verschiedenen Potentiale zu bestimmen, bei denen die Reduktionen von Manganverbb. von statten gehen. Messungen von Platinelektroden mit $Mn O_2$ überzogen gegen eine mit $H_2 S O_4$ angesäuerte $Mn S O_4$-Lsg. ergaben Werte, die der Formel $P_1 = P_1' + \frac{0,058}{2} (log\, C^4_{H^\bullet} - log\, C_{Mn^{\bullet\bullet}})$ gehorchen, entsprechend

[1]) Compt. rend. **137**, 956—957. — [2]) Dieselben sind zusammenhängend veröffentlicht in Ann. phys. chim. [7] **30**, 433—554. — [3]) Monit. scientif. [4] **17**, 305—307. — [4]) Vgl. die vorhergehenden Referate. — [5]) Trans. Amer. Electr. Soc. **4**, 151—157. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 226—230.

der Rk. $MnO_2 + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + 2\oplus$. P_1' ist das Potential, wenn alle Stoffe die Konz. Eins haben. 1,551 ist z. B. das Potential, wenn die Lösung in bezug auf H_2SO_4 0,05 n, in bezug auf $MnSO_4$ 0,01 n ist. Messungen der MnO_2-Elektrode in $KMnO_4$-Lsgg. von konstantem H_2SO_4-Gehalt und H_2SO_4-Lsgg. mit konstantem $KMnO_4$ ergaben Werte, die der Formel $P_2 = P_2' + \frac{0,058}{3}(log\, C_{MnO_4'} \cdot C_{H^{\cdot}}^4)$ gehorchten, entsprechend der Rk. $MnO_4' + 4H^{\cdot} = MnO_2 + 2H_2O + 3\oplus$. In einer Lsg. mit 0,01 n H_2SO_4 und 0,01 n $KMnO_4$ z. B. 1,731 Volt. Das Potential der dritten Oxydationsgleichung, $MnO_4' + 8H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O + 5\oplus$, läßt sich nicht messen, weil Mangansulfat neben $KMnO_4$ nicht beständig ist; die gemischte Lsg. zerfällt unter MnO_2-Abscheidung: $2MnO_4' + 3Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^{\cdot}$. Man kann aber das Potential des Vorganges $MnO_4' \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot}$ nach Luther[1]) berechnen. Ferner kann man aus den gewonnenen Zahlen berechnen, daß $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen neben MnO_4' nur in sehr geringer Konz., 10^{-10}, existenzfähig sind. Daher die Unmöglichkeit, mit Pt-Elektrode das Potential $MnO_4' \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot}$ zu messen, weil sie zu leicht polarisierbar ist. *H. D.*

Lehfeldt. Gesamte und freie Energie des Bleiakkumulators[2]). — Die Reaktionswärme der Akkumulatorrk., $^1/_2 Pb + {}^1/_2 PbO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + H_2O$, kann man in die Form $\chi - \frac{dQ}{dZ}$ bringen, wenn man die Konz. der Säure in Mol pro Mol (Z) ausdrückt. χ ist die Reaktionswärme zwischen den reinen Substanzen (ohne Lösungswasser), Q die Mischungswärme von $ZH_2SO_4(1-Z)H_2O$. Vf. gibt Werte von Q zwischen $Z = 0$ und $Z = 0,25$. Die freie Energie kann in ähnlicher Form erhalten werden. Eine Kurve der letzteren, gewonnen aus EMK-Messungen E, wird verglichen mit den Dampfdrucken p verdünnter H_2SO_4, die in der Beziehung stehen

$$log\, p = \frac{96600}{RT}(\int E dZ - EZ).$$

Die Kurve der freien Energie geht mit derjenigen der Gesamtenergie ziemlich parallel; der Unterschied ist bekanntlich $T\frac{dE}{dT}$. Bei $Z = 0,006$ schneiden sich die Kurven, dort ist $T\frac{dE}{dT} = 0$, der Akkumulator hat dort keinen Temperaturkoëffizienten. *H. D.*

W. Esch. Vierwertiges Blei und die Theorie des Bleiakkumulators[3]). — Vf. beschäftigt sich mit den Theorien von Le Blanc, Liebenow und Elbs über den Mechanismus des Vorganges an der PbO_2-Elektrode des Bleiakkumulators. Gegen alle wendet er etwas ein. Der Einwand gegen die Liebenowsche Theorie (daß $Pb^{\cdot\cdot}$ nicht mit $2H_2O$ reagieren könne nach der Gleichung $Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O = PbO_2'' + 4H^{\cdot}$, weil Pb in Säure stets nur 2 H entwickle) ist jedenfalls nicht stichhaltig. Vf. glaubt, daß die Trisulfatmetableisäure, $H_2Pb(SO_4)_3$, eine Zwischen-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **34**, 488; **36**, 385. — [2]) Ref. Chem. News **88**, 316; Vortrag vor der Faraday Soc., Dec. 1903; Electrochim. and Metallurg. **3**, 126—134. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 297—298.

rolle spiele; an der PbO_2-Elektrode werde PbO_2 unter Bildung der Säure gelöst und diese werde durch H zu $PbSO_4$ reduziert; bei der Ladung entstehe aus $PbSO_4$ die Säure, die zerfällt. Vf. hätte den Einwand von Nernst gegen die Elbssche Theorie, den Vf. akzeptiert, auch gegen sich selbst machen sollen, daß nämlich der irreversible, schnell verlaufende Zerfall mit einem Verlust an freier Energie verbunden sein müßte, den man aber am Akkumulator nicht nachweisen kann. Die Beobachtungen, die den Vf. zu seiner Theorie führen, sind: Elektrolyse von H_2SO_4 ($D > 1{,}65$) bei 50° mit 0,5 bis 10 Amp./qcm mit Pb-Anode gibt[1]) grünlichgelbe Lsg. von $H_2Pb(SO_4)_3$ und gleichzeitig $Pb(SO_4)_2$. Beide zerfallen mit H_2O zu PbO_2, z. B. $H_2Pb(SO_4)_3 + 2\,H_2O = PbO_2 + 3\,H_2SO_4$. Diese Rk. ist umkehrbar, denn PbO_2 löst sich in konz. H_2SO_4 zu jener grünlichen Lsg. *H. D.*

Vaugeois. Positive Akkumulatorenplatten nach Planté mit großer Kapazität[2]). — Vf. berichtet über eine positive Akkumulatorplatte von 0,74 bis 1,24 Amp.-Stunden pro 100 qcm Oberfläche bei 2,7 bis 62 Stunden Entladezeit. Sie soll sehr haltbar sein, und pro kg-Gew. 3500 qcm aktive Oberfläche haben. Über die Art der Formierung will Vf. später berichten. *H. D.*

K. v. Grätzel. Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Maße von Sammelelektroden bzw. der depolarisierenden Maße von Primärelementen. [D. R.-P. Nr. 144209][3]). — Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Maße von Sammelelektroden wird denselben Ferrosilicium mit einem Siliciumgehalt von 25 bis 60 Proz. zugesetzt. *Op.*

The Albion Battery Company Limited. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Maße für Bleisammler. [D. R.-P. Nr. 144492][4]). — Die Bleioxyde werden mit einer Lösung von Bitumen in einem leicht siedenden Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol, unter Zusatz von Alkohol und zweckmäßig auch unter Zusatz von verdünnter H_2SO_4 gemischt. Nach dem Trocknen der Paste und Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine harte und zusammenhängende Masse zurück, welche in bekannter Weise in verdünnter H_2SO_4 gehärtet und formiert wird. *Op.*

Elektrolyseur D. Tommasi für die Bereitung schwammigen Bleies[5]). — In einem mit einer Lösung eines Pb–Na-Doppelacetats und anderer Salze (zur Erhöhung der Leitfähigkeit) gefüllten parallelepipedischen Trog stehen zwei Bleianoden und zwischen ihnen rotiert die Kathodenscheibe, die zur Hälfte in die Fl. taucht. Außerhalb der Fl. befindet sich eine Vorrichtung, die das schwammige Pb von der Scheibe abschabt und aufnimmt. Der Pb-Schwamm soll sich für den Akkumulatorenbau besonders eignen. *H. D.*

D. Tommasi. Über einen neuen elektrischen Akkumulator[6]). — Die Platten sind zusammengesetzt aus 81 gitterförmigen Plättchen, die so stehen, daß ihre Gitterspeichen abwechselnd senkrecht und wagerecht

---

[1]) Fischer, Dissert. Gießen 1899; JB. f. 1899, S. 213. — [2]) Compt. rend. **136**, 1655. — [3]) Patentbl. **24**, 1379. — [4]) Daselbst. — [5]) Elektrochem. Zeitschr. **9**, 260—261; Eclair. électr. **34**, 55—56; Bull. soc. chim. [3] **29**, 905—907. — [6]) Elektrochem. Zeitschr. **9**, 229—230; Compt. rend. **135**, 1328—1329; L'Electricien **25**, 42—43; Bull. soc. chim. [3] **29**, 903—905.

liegen. Die Masse wird dazwischen geschmiert. Zweck ist, daß die Platten gleichzeitig nach beiden Seiten beim Formieren sich ausdehnen; sie sollen dadurch haltbarer sein, als gewöhnliche Gitterplatten. Vf. gibt Zahlen über Größe, Gewicht, Kapazität u. s. w. Letztere soll 34 bis 38 Amp.-St. pro Plattenkilogramm betragen. *H. D.*

Carl Luckow. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. [D. R.-P. Nr. 137076][1]). — Die Metallplatten (Blei) werden als Elektroden — unter öfterem Umkehren des Stromes — der Elektrolyse von wässerigen Lösungen der Alkalihydroxyde oder Erdalkalihydroxyde unterworfen, welche Lösungen sehr stark verdünnt sind und höchstens 0,3 Proz. der Substanz enthalten. Die Anoden überziehen sich mit porösen und weichen Schichten von $Pb(OH)_2$, das nach und nach unter Freiwerden von O und Rückbildung von H_2O in die höheren Oxydationsstufen übergehen soll. Diese Platten werden als Kathoden durch den Wasserstoff reduziert und liefern ausgezeichnete Schwammbleiplatten. *Op.*

Friedrich W. Schmidt-Altweg. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse von Sammlerelektroden. [D. R.-P. Nr. 138228][2]). — Zur Herstellung der wirksamen Masse von Sammlerelektroden werden Sulfinsäuren bzw. Sulfine organischer Körper, und zwar der Fett- oder aromatischen Reihe oder auch Gemenge dieser organischen Substanzen entweder als neutrale, saure oder alkalische Lösungen oder in fester Form mit Bleiverbindungen vermischt, die dann als Paste Verwendung finden. *Op.*

Paul Chapuy u. Co. Verfahren zur Herstellung künstlichen Bimssteins von bestimmter Porosität, besonders für elektrische Sammler. [D. R.-P. Nr. 142097][3]). — Zur Herstellung künstlichen Bimssteins von bestimmter Porosität für elektrische Sammler, Filter, Diaphragmen u. s. w. wird eine Masse aus Kaolin und aus Kohle in Körnern von durchweg gleicher Größe nach dem Trocknen bei einer Temperatur gebrannt, welche über derjenigen liegt, bei welcher der Kaolin aufängt, weich zu werden, aber unter derjenigen, welche ein Flüssigwerden herbeiführen würde, zum Zweck, die Kaolinteilchen an ihren Berührungspunkten untereinander zu verschweißen, wodurch die Festigkeit der Masse gesichert wird, ohne daß die Poren oder die äußere Oberfläche durch Glasur verstopft wird und zwar für die gesamte Masse, deren Porosität durch die Größe der verbrannten Kohlekörner bestimmt wird. *Op.*

Thomas Alva Edison. Elektrodenplatte für alkalische Zinksammler. [D. R.-P. Nr. 142048][4]). — Als Elektrodenplatte für alkalische Zinksammler dient behufs Erzielung eines dichten und zusammenhängenden Zinkniederschlags eine Platte aus metallischem Magnesium. *Op.*

Thomas Alva Edison. Sammlerelektrode, bei welcher in den größeren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepreßt sind. [D. R.-P. Nr. 137142][5]). — Die Elektrode besteht aus einer metallenen, zweckmäßig aus Stahlblech hergestellten Tragplatte mit großen vier-

[1]) Patentbl. 24, 354. — [2]) Daselbst, S. 354. — [3]) Daselbst, S. 978. — [4]) Daselbst, S. 978. — [5]) Daselbst, S. 204.

eckigen Öffnungen, in welcher mit wirksamer Masse gefüllte Behälter befestigt sind. Letztere sind aus elastischem Material, z. B. vernickeltem Stahlblech, angefertigt und haben fein durchbrochene Seitenwände, die gewellt sein können und welche über die Kanten der Durchbrechungen der Tragplatte hinübergekrämpt sind, um die Blätter in den Durchbrechungen sicher zu halten. Die Behälter sind zweckmäßig aus zwei Schalen zusammengesetzt, von denen die eine etwas tiefer als die andere ist und mit ihren Seitenwänden über den Boden der kleineren Schale gekrempt ist, wodurch die Schalen fester zusammengehalten werden. *Op.*

Rudolf Gahl. Verfahren zur Herstellung von Nickeloxydelektroden. [D. R.-P. Nr. 142714][1]). — Zur Herstellung von Nickeloxydelektroden durch Eintragen einer Paste in den Masseträger werden die mit Nickelsalzen pastierten Elektroden zunächst in eine alkalische Lauge eingehängt, um sie auf ihrer Oberfläche mit einem Überzug von Nickelhydroxydul zu versehen und dann in bekannter Weise in alkalischer Lauge der oxydierenden Wirkung des Stromes ausgesetzt. *Op.*

G. Adolph Wedekind. Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus Kupferoxyd. [D. R.-P. Nr. 139964][2]). — Elektroden aus Kupferoxyd wurden bisher durch Auftragen einer breiigen Kupferoxydmasse auf Metall- oder Kohleträger und darauf folgendes Glühen hergestellt. Die Träger werden nun vor dem Auftragen der Kupferoxydmasse mit einem galvanischen Kupferüberzug versehen. Hierdurch soll eine innigere Verbindung und somit auch ein besserer Kontakt des Kupferoxyds mit dem Träger erreicht werden. *Op.*

Carl Auer von Welsbach. Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. D. R.-P. Nr. 142057][3]). — Die Erregerflüssigkeiten für elektrische Sammler enthalten Cersalze zum Zwecke, bei der Ladung des Sammlers stark erregend und depolarisierend wirkende Verbindungen (Ce_2O_3 und CeO_2) zu bilden. Zum Aufbau der negativen Polelektrode eignen sich alle jene Metalle, deren Salze in wässeriger Lösung unter Metallabscheidung elektrolysierbar sind, in wässeriger Lösung sich zu oxydieren vermögen und nicht versetzend auf die Cerlösung einwirken, wie z. B. Zn, Cd, Pb und deren Amalgame. Für die positive Polelektrode eignet sich reiner Kohlenstoff am besten. *Op.*

L. Jonas. Über den Thalliumakkumulator[4]). — Die technische Brauchbarkeit des Thalliums zum Akkumulator ist zweifelhaft wegen des hohen Preises und der geringen EMK des Thalliumakkumulators. Da aber der Akkumulator nur aus einem Metall und Wasser besteht (Lösung von TlOH), ist er von großem theoretischen Interesse. Aus TlOH-Lsg. scheidet sich kathodisch nadelförmiges Tl-Metall ab, anodisch Thalliumoxyd. Bei Stromdichten zwischen 2 und 8 Milliamp./qcm scheidet sich das Thalliumoxyd sehr genau mit dem Äquivalent 1,247 mgr/Ampsec. ab, so daß man auf die Zusammensetzung $Tl_2O\,17\,Tl_2O_3$ schließen muß. Die Wägung geschah nach Trocknung bei 200°, wodurch das Oxyd wasserfrei wird. Chemische Analyse (Bestimmung des Tl und O) stimmte mit dieser Formel. Chemisch dargestelltes Thalliumoxyd gab ebenfalls weniger Sauerstoff, als der Formel Tl_2O_3 entspricht. Der Unter-

[1]) Patentbl. 24, 978. — [2]) Daselbst, S. 632. — [3]) Daselbst, S. 978. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 523—530.

schied zwischen $17 Tl_2O_3 Tl_2O$ und Tl_2O_3 ist aber sehr klein, so daß Vf. Tl_2O_3 für die folgenden Rechnungen als das Anodenprodukt annahm. Die EMK zweier gegeneinander geschalteter Elemente der Form Tl | TlOH-Lsg. | Tl-Oxyd von verschiedener TlOH-Konz. berechnet sich zu

$$\frac{3RT}{2F} ln \frac{[Tl^{\cdot}]_1 [OH']_1}{[Tl^{\cdot}]_2 [OH']_2}$$

worin *R*, *T* und *F* Gaskonstante, Temperatur und Faradaysche Konstante sind und die geklammerten Symbole die Konzz. bedeuten. Nimmt man für das Oxyd die Zusammensetzung $Tl_2O 17 Tl_2O_3$, so tritt statt 3/2 ein 26/17. Die Zellen sind nicht sehr konstant, doch geben Messungen eine mit der Theorie gut übereinstimmende Abhängigkeit der EMK von der Konz. des TlOH. — Aus dem Temperaturkoëffizienten der EMK läßt sich nach der Helmholtzschen Gleichung die Wärmetönung der im Akkumulator stattfindenden Rk. zu annähernd 90 Kilojoules berechnen. *H. D.*

E. Warburg und B. Strasser. Zum Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden [1]). — Nach der Warburgschen Theorie der Polarisation (vgl. folgendes Ref.) sollen unpolarisierbare Elektroden, z. B. Zn-Amalgam in $ZnSO_4$, eine der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl des Wechselstromes umgekehrt, der Zn-Salz-Konz. direkt proportionale Polarisationskapazität haben. Das ist gleich nach dem Ansetzen der Zellen der Fall, bald aber sinkt die Kapazität und der Widerstand der Zelle steigt. Diese schon früher bei anderen Metallen beobachtete Steigerung dürfte von der Ausbildung einer nichtleitenden Oberflächenschicht auf dem Metall herrühren, die wie ein gewöhnlicher Kondensator wirken muß, deren Kapazität von der Stromstärke unabhängig sein muß. Letzteres ließ sich experimentell nachweisen. Vff. entwickeln eine Formel zwischen Phasenverschiebung, Widerstand an den Elektroden, Wechselzahl und Kapazität. Nimmt man die D.C. der Schicht zu etwa 10 an, so kann man die Dicke der Schicht zu etwa 10^{-7} berechnen; dieselbe Größenordnung ist von Rayleigh und Röntgen für die Dicke kohärenter Ölschichten auf Wasser gefunden worden. Das spez. Leitvermögen der Schicht ergibt sich bei Zinkamalgam zu etwa 10^{-13}. *H. D.*

Friedrich Krüger. Über Polarisationskapazität [2]). — Die von Kohlrausch [3]) entwickelte „Ladungsstromtheorie" der Elektrodenkapazität bei Wechselstrom verlangt Konstanz der Kapazität und eine Phasenverschiebung der Polarisation gegen den Strom um $\pi/2$. Die Warburgsche Leitungsstromtheorie [4]) verlangt in ihrer ersten Ausführung Proportionalität der Kapazität mit der Quadratwurzel aus Schwingungszahl und Phasenverschiebung um $\pi/4$, in der späteren Ausführung umfaßt sie beide Fälle unter der Annahme, daß von der durch den Leitungsstrom an die Elektrode geführten und die Polarisation erzeugenden Stoffmenge nur ein Teil zu diffundieren vermag.

---

[1]) Ber. Phys. Ges. 1903, S. 269—275. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 1—74; Nachr. der Gött. Ges. 1903, Heft 2; Diss. Göttingen 1903. — [3]) Pogg. Ann. 148, 443. — [4]) Ann. Phys. 67, 493; daselbst [4] 6, 125.

Ist dieser Teil groß, so gilt die erste Theorie, ist er klein, bleibt also der größte Teil an der Elektrode haften, so gilt die Kohlrauschsche Ableitung. Vf. stellt eine Theorie auf, ausgehend von der Theorie der elektrischen Doppelschicht. Die Berechnung führt zu einer Gleichung, die aussagt, daß die Änderung der Kapazität mit der Schwingungszahl abhängig ist von der Konz. der Elektrodenmetallionen in der Lsg. Ist diese klein gegen 1, so ergibt sich die von Kohlrausch abgeleitete Beziehung (Unabhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl), ist dagegen die Konz. groß, so gilt die Beziehung von Warburg (Kapazität proportional der Wurzel aus Schwingungszahl). Die Messungen an Hg in n H_2SO_4 + Hg_2SO_4 ges., n KCSN + 0,01 n HgCNS, n KJ + 0,01 n HgJ_2 und n K_2S + 0,01 n HgS ergaben Bestätigung der Folgerungen, und zwar auch jenseits des Oberflächenspannungsmaximums. Die Annäherung des angenähert bestimmten Wertes der Kapazität = 6 bis 7 Mikrofarad/qcm mit der von Schönherr gefundenen Kapazität unbeladenen Platins (7 M.F.) ist eine weitere Stütze der Theorie und steht im Widerspruch mit der von Nernst stets bekämpften Lippmann-Helmholtzschen Theorie der Elektrokapillarität, nach der beim Kapillaritätsmaximum das Potential Metall | Lsg. Null sein, und die Kapazität 28 M.F. betragen müßte. Vf. erweitert die Theorie unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Ionenrkk. zwar groß, aber endlich ist, kommensurabel mit der Schwingungsdauer des Wechselstromes, für den Fall, daß die Dissoziation des gelösten Hg-Salzes nicht vollständig ist. *H. D.*

A. Bartorelli. Über das Verhalten von Voltametern mit Platinelektroden [1]. — Wenn man die Funktion $E = f(J)$, worin E die EMK und J die Stromstärke ist, experimentell gefunden hat, so kann man nach einer vom Vf. früher [2]) beschriebenen Methode die Funktionen $\varepsilon = f'(J)$ und $w = f''(J)$ berechnen (ε = Polarisation, w = Widerstand). Vf. führt das für ein H_2SO_4-Voltameter mit Pt-Elektroden durch. Aus den Gleichungen geht hervor, daß die Polarisation mit der Stromstärke sich einem Maximum von etwa 2,8 Volt nähert (je nach den Konzz. wechselnd von 2,7 bis 2,9) und daß w mit steigendem J sich asymptotisch einem Minimum nähert. In dem untersuchten Falle war die Abnahme der Stromstärke von 12 bis 0,67 Ohm. Vf. erklärt diese Erscheinung, die derjenigen bei Aluminiumelektroden ähnlich ist, mit einem Übergangswiderstand. *H. D.*

C. Frenzel. Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen [3]. — Vf. fand bei der Aufnahme von Zersetzungskurven (Strom-Spanung) nach der Nernstschen Methode (kleine Anode, große unpolarisierbare Kathode) in wäss. NH_3-Lsg. stets außer dem bekannten Knick, bei dem OH' entladen wird, nach einem zweiten, der mit dem ersteren insofern eng verknüpft ist, als er stets um die gleiche Voltzahl höher liegt; da dasselbe bei der Elektrolyse von Alkalihydroxyd eintritt, ist die Erscheinung nicht Eigentümlichkeit des NH_3, sondern der OH'-Ionen. Kurz vor dem Eintreten des neuen Knickpunktes geht die Stromstärke mit wachsender Spannung zurück, und zwar stark, wenn

[1]) Physik. Zeitschr. **4**, 350—352. — [2]) Daselbst **2**, 469 u. 569. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 487—496.

die Platinanode durch Ausglühen von O_2 befreit ist, schwach oder gar nicht, wenn sie durch anodische Polarisation vorher stark mit O_2 beladen ist. Die Lage des Knickpunktes variiert ebenso mit der OH-Konz., wie der eigentliche OH-Knick. Vf. beweist, daß man weder die Entladung eines Ions (sei es ein der Lsg. eigentümliches oder aus Verunreinigungen stammendes) noch auch einen eventuellen Übergangswiderstand zur Erklärung heranziehen kann. Man muß also die beobachtete Erscheinung auf einen anderen Anodenvorgang zurückführen. Vf. glaubt, daß die *Ozon*entwickelung bei dem zweiten Knick einsetzt. Zwar hat Graefenberg gefunden, daß O_3 dasjenige Potential gegen H_2-Elektrode hat, bei dem auch die OH-Entladung eintritt (1,68 Volt), aber Luther und Inglis [1]) haben gefunden, daß das Ozonpotential von der Vorbehandlung der Elektrode abhängig ist; es liegt niedriger, d. h. mehr der positiven Seite zu, wenn die Elektrode vorher mit O_2 gesättigt war, höher, wenn sie ausgeglüht, noch höher, wenn sie mit H_2 beladen war. Vf. schließt daraus, daß die O_3-Entw. an sauerstoffarmen Elektroden oberhalb 1,68 liegt (bei dem neu gefundenen Knick), bei O_2-reichen Elektroden aber dem OH'-Knick näher kommt, und schließlich mit ihm zusammenfällt. In NH_3-haltiger Lsg. ist der neue Knick deutlicher, weil NH_3 den Sauerstoff aus der Elektrode herausdepolarisiert. Der Befund von Luther und Inglis [2]), daß das Potential der O_3-Elektrode um 0,054 Volt wächst, wenn die O_3-Konz. in der Lsg. um eine Zehnerpotenz zunimmt, ist unvereinbar mit der Reaktionsgleichung von Graefenberg, $O_3 + 3H_2O \rightleftarrows 6OH' + 6\oplus$, denn Bildung und Verbrauch von O_3 erfordert demnach nicht sechs, sondern *eine* Ladung, der Vorgang der O_3-Bildung muß einwertig sein. Vf. stellt sich den Mechanismus folgendermaßen vor. Die entladenen OH'-Ionen bilden mit dem in der Elektrode vorhandenen O_2 Ozon; entsprechend dem Verbrauch des O_2 sinkt die Reaktion, und damit die Stromstärke. Ist sehr viel O_2 vorhanden, so bleibt die letztere Erscheinung aus. Gegen die Anschauung des Vf. spricht, daß eine Formel für die einwertige Bildung von O_3 aus OH und O_2 nicht aufzustellen ist. In sauren Lsgg. bleibt die Erscheinung aus, nach Vfs. Ansicht, weil wegen der kleinen OH-Konz. die Elektrode immer an O_2 gesättigt ist. Versuche, das richtige Bildungspotential des O_3 in sauren und alkalischen Lsgg. zu finden, gelangen nicht. *H. D.*

A. Coehn. Über spezifische Metallwirkungen in der elektrolytischen Reduktion und Oxydation [3]). — Wie H_2, so zeigt auch O_2 bei seiner elektrolytischen Entw. eine „Überspannung“, d. h. man bedarf bei verschiedenen Metallen als Anodenmaterial einer verschiedenen EMK, um sichtbare O_2-Entw. hervorzurufen, an Pt 1,67, an CuO 1,48, an glattem Ni 1,35 und an schwammigem Ni 1,28 Volt, wenn die Kathode eine H_2-Elektrode ist. Bei 1,67 Volt findet reversible O_3-, bei 1,12 Volt reversible O_2-Entladung statt. — Redner bespricht die mannigfaltigen Erscheinungen, die man mit dieser Überspannung erklären kann, vor allem die verschiedene Reduktionswirkung des an verschie-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 297. — [2]) Daselbst, S. 645; Zeitschr. physik. Chem. **43**, 203. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 642—643; Vortr. vor dem 5. intern. Kongreß.

denen Metallen entwickelten H_2. Deshalb hat Chromchlorür ein höheres Reduktionspotential bei Gegenwart anderer Metalle, als wenn Pt zugegen ist. Ebenso ist für O_2-entwickelnde Substanzen, wie H_2O_2, NaClO und Persulfate das Potential verschieden, je nach der Überspannung für Sauerstoff, welche das eingetauchte Metall hat. *H. D.*

Alfred Coehn und Y. Osaka. Studien über die Bildung von Metalloxyden. II. Über anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwickelung [1]). — In der Kurve Stromstärke | Spannung müssen sich die Entw. gasförmigen O_2 und die eventuelle Bildung eines Metalloxydes an der Anode durch eine Unstetigkeit der Kurve verraten, wenn man der Anode eine unpolarisierbare (H_2-) Kathode gegenüberstellt. Vff. fanden die Oxydationspotentiale ($H_2 \longrightarrow H^{\cdot}{=}O$) für Cd 0,48, Ag 1,18, Pb 1,4, Cu 0,46, Co 0,85 (genaueres wird später mitzuteilen in Aussicht gestellt). Bei der O_2-Entw. stellt sich eine ähnliche Überspannungserscheinung ein, wie Caspari sie für H_2 gefunden hat [2]). Die lebhafte O_2-Entw. tritt ein

an den Metallen:

Au	Pt blank	Pd	Cd	Ag	Pb	Cu	Fe	Pt plat	Co	Ni blank	Ni Schwamm
bei den Potentialen:											
1,75	1,67	1,65	1,65	1,63	1,53	1,48	1,47	1,47	1,36	1,35	1,28

Die reversible Abscheidung entspricht dem Wert 1,14, der für alle Metalle gilt und gleich dem von Bose [3]) gefundenen Wert für die EMK des Knallgases ist. Demnach ist das Elektrodenmaterial nur dann von Einfluß auf die Entladungsspannung, wenn sichtbare Gasentw. auftritt. Eine Übersättigungserscheinung ist nicht anzunehmen, weil sich das Potential 1,4 am Platin z. B. tagelang hält. Da nun Graefenberg gefunden hat, daß bei 1,67 Volt reversible Ozonbildung eintritt, die er durch Zusammenlagerung dreier entladener OH'-Ionen erklärt, muß man drei Vorgänge annehmen. Der erste, oben charakterisiert, entspricht der O''-Entladung und ist reversibel. Der zweite entspricht der Überwindung des Widerstandes der Metalle gegen Bläschenbildung, und liegt zwischen 1,28 und 1,75 Volt. Der dritte ist die O_3-Bildung bei 1,67 Volt. O_2, der unter 1,67 Volt entwickelt wird, ist O_3-frei. An einer Ni-Elektrode entsteht auch bis zu 3 Volt hinauf kein O_3. Die Ni-Elektrode, mit O_2 bespült, stellt sehr viel schneller ein konstantes Potential ein als die Pt-Elektrode. Für die Praxis ergibt sich aus diesen Versuchen die Möglichkeit, durch Wahl des Elektrodenmaterials zu einer fraktionierten Oxydation organischer Stoffe zu gelangen, ferner die technische Wasserelektrolyse mit geringerem Kraftaufwand durchzuführen, als bei den üblichen Pt-Elektroden. *H. D.*

R. Luther und F. J. Brislee. Zur Kenntnis des Verhaltens „unangreifbarer" Anoden, insbesondere bei der Elektrolyse der Salzsäure [4]). — Die anodische Zersetzungs-(Stromspannungs-)Kurve der HCl steigt von etwa 1,66 Volt (absolute Zählung) ab bis etwa 1,8 Volt, bleibt dann bis gegen 2,1 Volt konstant, um dann weiter zu steigen. Zwischen 1,8 und 2,1 Volt ändert sich also die Stromstärke trotz wachsender Spannung

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 34, 86—103. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 89; JB. f. 1899, S. 218. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 34, 701. — [4]) Daselbst 45, 217—234.

nicht; die Ursache sind Verarmungserscheinungen inbezug auf die zu entladenden Ionen. Vff. nehmen aus verschiedenen Gründen an, daß der einzige Vorgang in diesem Gebiete in einer Entladung von Bichlorion Cl_2'' besteht, welches in der Lösung im Gleichgewicht mit 2 Cl' steht, und an der Elektrode durch Diffusion und chemische Nachbildung aus 2 Cl' in dem Maße geliefert wird, in dem es durch die Elektrolyse verbraucht wird. Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $2\,Cl' \rightleftarrows Cl_2''$ und der Diffusionskoëffizienten von Cl_2 und Cl_2'' kann man eine Gleichung zwischen der Stromstärke während der konstanten Periode und der Chlorionenkonz. ableiten. Es ergibt sich Proportionalität des Stromes mit dem Quadrat der Cl'-Konz., die experimentell bestätigt wurde. Numerische Prüfung der ganzen Gleichung mußte aufgeschoben werden, weil eine merkwürdige Abhängigkeit des Kurvenverlaufes von der Vorgeschichte der Pt-Anode störte und zunächst untersucht werden mußte. Steigert man das Potential, bis man auf den horizontalen Teil der Kurve gelangt ist, wo der Strom bei weiterer Spannungssteigerung konstant bleibt, und geht jetzt mit dem Potential, ohne den Strom zu unterbrechen, zurück, so kehrt die Kurve nicht auf demselben Wege um, sondern fällt schnell auf die Stromstärke fast Null; erhöht man die Spannung nun wieder, so durchläuft die Kurve nicht den ersten, mit dem horizontalen Teil versehenen Weg, sondern beschreibt einen ganz neuen Weg, nämlich allmähliche, aber beschleunigte Steigerung der Stromstärke. Geht man aber im zweiten Teil des Versuches mit der Spannung zu weit, unter 1,60 Volt abs., herunter, so beschreibt bei nun wieder vorgenommener Spannungssteigerung die Kurve wieder den ursprünglichen Weg mit dem horizontalen Teil. Man muß also drei Zustände des Platins annehmen. In dem ersten aufsteigenden Teil der ursprünglichen Kurve ist das Platin aktiv, an ihm findet eine lebhafte Abscheidung von Chlor statt. Sowie man auf den horizontalen Teil der Kurve kommt, nimmt es den zweiten Zustand an, der bei nunmehriger Erniedrigung der Primärspannung in den dritten passiven Zustand übergeht. Dieser bleibt nur, solange man das Potential über 1,6 Volt hält, verschwindet also z. B. auch bei Stromunterbrechung. Daß diese Eigentümlichkeit des Pt nichts mit der Natur der Lsg. zu tun hat, wird durch besondere Versuche gezeigt. Vff. erklären die Cl_2-Entw. am Pt folgendermaßen. Im aktiven Zustande beschleunigt das Pt die Rk. $2\,Cl' \longrightarrow Cl_2''$ so, daß die Chlorabscheidung reversibel erscheint, an derselben Stelle, wo sie bei Ir-Anoden ebenfalls reversibel einsetzt. Während das Ir aktiv bleibt, nimmt das Pt bei höherem Potential einen passiven Zustand an, wo es die Rk. nicht mehr begünstigt. Kohle verhält sich etwa wie passives Pt. Wahrscheinlich ist Bildung einer Pt-Verb. die Ursache. Die Versuche zeigen, daß man mit der elektrochemischen Deutung der Knickpunkte vorsichtig sein muß. *H. D.*

Rudolf Ruß. Über Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen [1]). — Wie das Mindestpotential, mit dem man eine sichtbare elektrodische Gasentw. (Caspari [2]) und Coehn [3])) erreichen kann, von der Natur des Elektrodenmaterials

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 641—720. — [2]) Daselbst **30**, 39; JB. f. 1899, S. 218. — [3]) Vgl. S. 185.

abhängt, so ist auch die Mindestspannung, mit der man das erste Eintreten der Reduktion oder Oxydation einer im Elektrolyten gelösten Substanz (z. B. Nitrobenzol, HNO_3, $HClO$ u. s. w.) erreichen kann, verschieden, je nach dem Elektrodenmaterial (Müller)[1]. Vf. fand nun, daß sich dieser Einw. der Natur des Metalles ein Einfluß überlagert, der von der Vorgeschichte der Elektrode, besonders einer vorhergehenden Polarisation, abhängt. Demgemäß ist die Stromstärke J, die man durch einen gelösten Depolarisator von der Konz. C mit gewissem Elektrodenpotential E erzwingen kann, ebenfalls abhängig von diesen Faktoren. Man kann diese Abhängigkeit von E und J durch die Gleichung $E = k \log J/K . C$ ausdrücken, in der k und K den Metallen und ihrer Vorgeschichte eigentümliche Konstanten sind. Die Einflüsse von K und k können sich verstärken und schwächen, je nach der Natur des Depolarisators und der Elektrode. Steigen von k verursacht eine dem Potential proportionale Hemmung, dasjenige von K eine der Stromstärke proportionale katalytische Beschleunigung der Reaktion. Der Einfluß der Metallnatur ergibt sich z. B. aus der folgenden, für Nitrobenzolreduktion in alkoh.-alkalischer Lsg. gültigen Tabelle.

Metall	k	K
Pt	0,0482	0,00522
Au	0,0489	0,00673
Ag.	0,0545	0,00826
Fe.	0,1246	0,01496
Fe vorpolarisiert . .	0,0936	0,0263

Der Einfluß der Vorpolarisation zeigt sich noch deutlicher bei der Reduktion des $NaClO$:

Pt unpolarisiert . .	0,2036	310
Pt polarisiert	0,996	83100000

Man sieht, daß man in letzterem Falle einen enorm viel höheren Strom bei gleicher Spannung hindurchzutreiben vermag, wenn die Platinelektrode polarisiert war. Ähnliche Versuche wurden gemacht an Nitrobenzol in alkalischer und saurer Lsg., Paranitrophenol in alkalischer Lsg., $NaClO$ und Chinhydron. Allgemein ergab sich: Gold stört die Depolarisation (d. h. die Reduktion) am wenigsten, bei Chinhydron z. B. sehr viel weniger als Pt. Am meisten stört Ni. Der durch vorherige Polarisation erreichte „aktive“ Zustand ist verschieden haltbar, je nach der Natur des Metalles; oft verschwindet er nach Stromunterbrechung plötzlich, nach Art der labilen Zustände. Bei den an sich aktiven Elektroden verlaufen die Potential-Strom-Kurven regelmäßig, bei denjenigen, die sich durch Vorpolarisation ändern, und das sind vorzugsweise die Elektroden mit hoher Spannung, dagegen sehr unregelmäßig. — Auf die sehr sorgfältige Literaturübersicht über die in dies Gebiet schlagenden Arbeiten sei aufmerksam gemacht. *H. D.*

M. Sack. Über die Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation[2]. — Eine eingehende

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 26, 1. — [2] Daselbst 34, 286—352.

Mitteilung der Resultate, die im wesentlichen im Vorjahre von Haber und Sack[1]) (Kathodenauflockerung) und Haber[2]) veröffentlicht sind. *H. D.*

Wolf Johannes Müller. Zur Passivität der Metalle[3]). — Vf. geht von der Ansicht aus, daß ein Metall aus den Atomen besteht, die mit einer gewissen Menge positiver und negativer Elektronen verbunden sind. Er hält es mit dieser Ansicht nicht für vereinbar, daß bei der Passivierung des Metalls zunächst eine Oxydation stattfindet. Vielmehr trete primär eine Änderung des Metalls selbst ein, wobei es eine höhere oder niedere Wertigkeit annimmt als diejenige ist, welche dem Gleichgewicht mit der Lsg. entspricht. Jedes Metall, das Ionen verschiedener Wertigkeit bildet, muß unter geeigneten Umständen Passivitäts- bzw. Aktivitätsphänomene zeigen. Der Vf. sucht zu zeigen, daß sich durch diese Vorstellungen die Passivität von Chrom, Blei und Eisen sowie die Aktivierung des Platins durch Wechselstrom befriedigend erklären lassen. *Bdl.*

Ruer[4]). Über die Auflösung des Platins durch Wechselstrom siehe unter Platin. *Bdl.*

Joseph W. Richards und Walter S. Landin. Elektrolyse des Wassers[5]). — Vff. haben die Zers.-Spannung des H_2O (verd. H_2SO_4) gemessen, indem sie bei veränderter EMK die Stromstärke verfolgten, und zwar sowohl bei steigender wie bei fallender Spannung. Sie fanden beide Male die Zers.-Spannung = 1,51 Volt. Ferner bestimmten sie die Zers.-Spannung durch calorimetrische Messungen. Sie berechneten die durch einen Strom i entwickelte Wärme aus der Temperaturerhöhung und der Wärmekapazität, subtrahierten dies von dem Faktor $i^2 . w$, und berechneten aus dem Unterschiede die Zahl 1,51 Volt. Vff. schließen daraus, daß die Zers.-Spannung des H_2O der Thomsonschen Regel gehorcht. Aus den Gefrierpunktsmessungen ist bekannt, daß derartige Bestimmungen wegen der Wärmestrahlung bis zu 10 Proz. fehlerhaft sein können. Nun genügt aber ein Meßfehler von 2 Proz., um aus den von den Vff. berechneten 1,51 Volt 1,11 Volt zu machen, d. h. um Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen der Zers.-Spannung des H_2O zu ergeben. — Vff. fanden ferner, daß der Strom, der eine an den Enden erweiterte Kapillare passiert, dem Ohmschen Gesetz gehorcht, und zwar so genau, daß man aus den gefundenen Stromwerten die mol. Leitfähigkeit der H_2SO_4 berechnen kann. Der Grund dieser Erscheinung dürfte darin liegen, daß es nicht möglich war, mit den kleinen, nur nach millionstel Ampère zählenden Stromstärken die Pt-Elektroden zu polarisieren, da die die Polarisation hervorrufenden Gase Zeit genug hatten, in die Fl. hinein zu diffundieren. *H. D.*

F. C. Cottrell. Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem[6]). — Wenn man durch eine Zelle Ag | $AgNO_3$ | Ag Strom schickt, so polarisiert sie sich, indem die Konz. an $AgNO_3$ an den Elektroden verschieden wird, und sich so eine Konzentrationskette ausbildet. Die Konzentrationsverschiedenheiten suchen sich durch Diffusion auszugleichen, und um die Polarisation aufrecht

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 245. — [2]) Daselbst, S. 541; Trans. Amer. Electr. Soc. **2**, 189. — [3]) Ber. d. naturf. Ges. Freiburg i. Br. **14**, 190—198. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **34**, 81. — [5]) Trans. Amer. Electr. Soc. **3**, 105—131; **4**, 111—126. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 385—431.

zu erhalten, muß ebensoviel Salz durch den Strom zu den Elektroden transportiert werden, wie durch Diffusion von den Elektroden fortgeht. Dieser „Reststrom" läßt sich mit Hilfe der Diffusionskonstanten und der Nernstschen Formel berechnen, doch fand Salomon [1]) keine Übereinstimmung seiner Messungen mit der Formel. Vf. mißt wie Salomon die Stromstärke, die eine konstante EMK durch die Zelle treibt. Dieselbe ist im Beginn groß, um mit der Zeit abzufallen. Vf. findet rechnerisch, daß die zur Aufrechterhaltung der Spannung nötige Stromstärke umgekehrt proportional der Zeit ist, was Versuche mit $ZnSO_4$ zwischen Zn-Amalgam-Elektroden gut bestätigen. Vf. erläutert theoretisch und experimentell die Störungen, die den Messungen des Reststromes entgegenstehen. Sehr störend wirkt das Vorhandensein von O_2, der seinerseits durch Diffusion selber einen Reststrom unterhält, der aber sich zur Zeit der Berechnung entzieht, weil vermutlich die Rk. Geschwindigkeit bei der Depolarisation durch O_2 nicht als praktisch unendlich angenommen werden darf. Die Versuche bestätigen die Nernstsche Diffusionsformel für den Reststrom. Die Methode läßt sich wahrscheinlich so genau ausarbeiten, daß man mit ihrer Hilfe Diffusionskonstanten messen kann. Ferner wird eine Methode zur direkten Messung der Wanderungsgeschwindigkeit gewisser Ionen in einem großen Überschuß anderer Elektrolyte angeführt; auch die Wertigkeit dieser Ionen festzustellen, auch wenn sie in reinen Lösungsmitteln unbeständig sind, dürfte gelingen. Benutzt man als Elektroden Hg in $ZnSO_4$, so beruht die Polarisation an der Kathode hauptsächlich auf der Bildung eines Zn-Amalgams an der Oberfläche. Das Amalgam wandert ins Innere des Hg, und um die Polarisation, d. h. die ihr entsprechende Konz. des Zn aufrecht zu erhalten, muß fortwährend Reststrom fließen. Die Beobachtung dieses Reststromes verspricht sich zu einer Methode zur Bestimmung der Diffusion von Zn im Hg ausarbeiten zu lassen. Alle diese letztgenannten Probleme sind für weitere Untersuchungen bestimmt. (Vgl. folgendes Ref.) *H. D.*

Ugo Grassi. Zur Theorie des Reststromes [2]). — Vf. gelang es, die Reststromtheorie von Nernst, die Salomon [3]) seinerzeit nicht zu bestätigen vermochte, experimentell zu bestätigen. Die Theorie berechnet den Reststrom, d. h. den durch Diffusion unterhalb der Zers.-Spannung aufrecht erhaltenen Strom durch einen Elektrolyten, in seiner Abhängigkeit von Diffusionskoëffizient und Spannung. Wie Vf. zeigt, fand Salomon damals den Reststrom deshalb viel zu groß, weil seine Ag-Elektroden in $AgNO_3$ senkrecht standen, und weil sich so kein lineares und konstant bleibendes Konzentrationsgefälle ausbilden konnte. Wagerechte Stellung reduziert den Reststrom bedeutend, er bleibt aber immer noch sechsmal zu groß. Wenn man die Kathode, die oben liegt, mit Filtrierpapier umwickelt, um das Herabfallen der Silberflitterchen zu verhindern, und den Elektrolyten durch Agar-Agar zur Erstarrung bringt, so erhält man mit der Theorie vollkommen übereinstimmende Werte. Dabei zeigt sich als wichtiges Nebenresultat, daß Agar-Agar

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 55; 25, 366; JB. f. 1897, S. 291; f. 1898, S. 178. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 44, 460—466. — [3]) Daselbst 24, 55; 25, 366; JB. f. 1897, S. 291; f. 1898, S. 178.

die Diffusionsvorgänge nicht stört. Den Befund von Cottrell (vgl. voriges Referat), nach welchem die Stromstärke gesetzmäßig mit der Zeit sich ändert, konnte Vf. nicht bestätigen. *H. D.*

Ugo Grassi. Theorie der galvanischen Polarisation [1]. — Vf. rekapituliert im wesentlichen die Reststromtheorie von Nernst und seine Bestätigung derselben (vgl. voriges Referat). Er knüpft daran Betrachtungen über unipolare Leitung. *H. D.*

S. L. Bigelow. Der Einfluß gelöster Gase auf die Leitfähigkeit für Gleichstrom [2]. — Vf. setzt seine vorjährigen Versuche [3] über den Reststrom (der Strom, der unterhalb der Zersetzungsspannung durch einen Elektrolyten geht) fort, um die Frage zu entscheiden, ob die gelösten Gase Elektrizität direkt wie Ionen zu transportieren vermögen. Es wurden die Ströme gemessen, die durch $^1/_1$ und $^1/_{100}$ n H_2SO_4 oder reines W. gehen, wenn in den Fll. O_2, N_2, H_2, CO_2 oder Luft gelöst war. Wie nach der Theorie des Reststromes [4] zu erwarten war, waren die Ströme nur dann bei niederen Potentialdifferenzen beträchtlich, wenn O_2 oder H_2 gelöst war, nicht bei N_2 oder CO_2. Bei sonst gleichen Bedingungen verhielten sich die Restströme, die durch CO_2, N_2, Luft, H_2 und O_2 aufrecht erhalten wurden, wie $>1 : 7 : 19 : 52 : 63$. Zwischen Reststrom und Konz. des Gases in der Lsg. herrscht keine Proportionalität, was übrigens auch nicht zu erwarten war. Vf. erklärt dies damit, daß nur ein Teil des gelösten Gases sich beteiligt. Zwar ist der Reststrom in Wasser von gleicher Größenordnung als in H_2SO_4, aber etwas kleiner, so daß also gelöste Elektrolyte Einfluß auf ihn haben. Der Reststrom gleich nach Stromschluß ist bei höherer Temperatur kleiner, der nach einiger Zeit gemessene Strom (er nimmt mit der Zeit bis zu einem konstanten Wert ab) ist größer als bei niederer Temperatur. Vf. erklärt das erstere durch geringere Löslichkeit der Gase, was aber bei H_2 nicht zutrifft. Vf. meint, daß man mit der Diffusionstheorie (Danneel, l. c.) nicht auskommt, sondern den Gasen eine eigene Leitfähigkeit zuschreiben muß, eine Erscheinung, die unabhängig von dem Elektrizitätstransport durch die Ionen ist, also keinen Widerspruch, sondern eine Ergänzung zur Dissoziationstheorie bildet. *H. D.*

W. R. Whitney. Elektrolyse des Wassers [5]. — Vf. wendet sich gegen die Arbeit von Bigelow (vgl. voriges Referat), in der dieser zur Erklärung des Reststromes die Korpuskulartheorie von Thomson heranzog. Vf. gibt die bekannte Erklärung, daß die Polarisation von Platinelektroden in H_2SO_4 nichts anderes sei, als eine Beladung der Elektroden bis zu einer der polarisierenden Spannung entsprechenden Konz. mit Gas, und Diffundieren dieses Gases in die Fl. und Wiedervereinigung an den Elektroden. Der Reststrom ist derjenige Strom, der zur Aufrechterhaltung der der EMK gleichen Polarisation den durch die Diffusion verursachten Verlust an Gasen auf den Elektroden zu ersetzen hat. Vf. zeigt, daß die Beobachtungen von Bigelow vollkommen durch diese Auffassung erklärt werden. *H. D.*

[1] Gazz. chim. ital. 33, II, 291—296. — [2] J. phys. Chem. 7, 327—347. — [3] Daselbst 6, 603. — [4] Danneel, Zeitschr. Elektrochem. 4, 211, 227. — [5] J. phys. Chem. 7, 190—193.

Elektrochemie. Elektrolyse.

F. Haber. Über Hochschulunterricht und elektrochemische Technik in den Vereinigten Staaten[1]). — Vf. teilt in diesem Vortrage seine Erfahrungen mit, die er beim Studium des Unterrichts und der Technik auf elektrochemischem Gebiete in den Vereinigten Staaten gesammelt hat. Folgende Verfahren werden unter anderem besprochen: Gold-Silberscheidung nach dem sogen. neueren Möbius-Prozesse, die auf elektrostatischer Grundlage beruhende Scheidung der Mineralien nach Swart und Blake, die elektrochemische Chlorkalkfabrik in Midland, die lediglich das anodische Chlor verwendet und das Alkali wegfließen läßt, Darstellung von Carbid in Horry-Öfen, von Aluminium nach Hall, von Ferrochrom, von Mangankupfer und Silicokupfer durch die Cowles Elektric Smelting and Aluminium Co., den Acker-Prozeß zur Herstellung von Ätznatron und Chlor direkt aus geschmolzenem Kochsalz, den Castner-Kellner-Prozeß, die Erzeugung von Chlorkalk in den Zellstofffabriken und von Na aus Ätznatron nach Castner und nach Darling, Carborundum- und Graphitgewinnung nach Acheson, Baryterzeugung nach Bradley und Jacobs, die Herstellung von Bleiglätte nach Salom, die Gewinnung von NO_2 durch die Atmospheric Produkts Co., die Kupferraffinerien, die Reinigung des Bleis nach Betts, die Raffination des Nickel-Kupfers und die Gewinnung von Schwefelkohlenstoff nach Taylor. *Op.*

F. Förster. Über die Bedeutung der Elektrolyse für die Herstellung anorganischer Verbindungen[2]). — Eine Übersicht. Hervorzuheben ist die Brauchbarkeit der Cerisalze zu Oxydationszwecken, da sie sich elektrolytisch leicht regenerieren lassen. Wohlwill teilt in der *Diskussion* einige ungeklärte Tatsachen mit: Sn geht in schwefelsaurer Lsg. zweiwertig in Lsg., während es in anderen Lsgg. quantitativ als vierwertiges Ion auftritt. Reines Au bildet in Chloridlsg. anodisch einwertige Ionen, sobald es legiert ist, z. B. mit Pt, geht es dreiwertig in Lsg. Pt wird dabei mit aufgelöst. *H. D.*

R. Brandeis. Über Anwendung der Elektrolyse in der Industrie der unorganischen Produkte[3]). — Wirklich gute Verfahren sind in der neuesten Zeit wenig entstanden. Vf. bespricht die Gewinnung von H_2, O_2, Cl_2, Br_2, Al, und die Ni- und Cu-Raffination. Direkte Gewinnung von Metallen aus den Erzen auf elektrochemischem Wege, außer Al, Na und Au, hat sich nicht eingebürgert. Ferner werden die verschiedenen Methoden der Alkalichloridelektrolyse besprochen. *H. D.*

C. F. Burgess und Carl Hambuechen. Das Festhaften elektrolytischer Metallniederschläge[4]). — Für das feste Haften elektrolytischer Metallniederschläge an Metallkathoden ist die Reinigung der Kathode die Hauptsache. Reinigung mit Säuren ist oft nicht angebracht, weil Säurereste leicht in den Metallporen hängen bleiben, dort

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 291—305, 367—373, 379—406. — [2]) Daselbst, S. 634; Vortr. im 5. intern. Kongreß. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 635—636; Vortr. vor dem 5. intern. Kongreß. — [4]) J. phys. Chem. **7**, 409—415.

H_2 entwickeln und so zu schlechten Niederschlägen Anlaß geben. Elektrolytische Reinigung ist besser, sie red. die anhaftenden Oxyde und hebt die Verunreinigungen mechanisch ab. Man darf das gereinigte Metall nicht der Luft aussetzen, auch nicht ohne Strom in einer Flüssigkeit liegen lassen. Metalle, die Legierungen miteinander bilden, haften am besten aneinander. Die physikalische Oberflächenbeschaffenheit ist von großem Einfluß. Vff. besprechen denselben. *H. D.*

W. C. Heräus. Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode. [D. R.-P. Nr. 138537. Zusatz zu D. R.-P. Nr. 132588][1]). — Zum Zwecke der Stromzuführung zu den die Platinfolie tragenden, in eine Glasröhre eingeschmolzenen Platinstiften wird das Ende des Platinstiftes mit einem Kupferdrahtseil durch ein Metalllot verbunden. *Op.*

K. Elbs und Ed. Stohr. Notiz über Störungen bei der Verwendung von Bleianoden in Sodalösung[2]). — Elbs verwendet bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper im Kathodenraum Zusatz von CH_3COONa, im Anodenraum Na_2CO_3-Lsg. und Bleianoden. Enthält die Soda Chlor, so bildet sich an der Anode statt des gewünschten PbO_2-Überzuges eine Kruste von PbO_2, $PbCl_2$ und $PbCO_3$. Wandert $NaCH_3COO$ in die Anodenflüssigkeit, so löst sich die Pb-Anode auf. Um solche Störungen zu vermeiden, soll man zu dem Elbsschen Verfahren chlorfreie Soda (Na_2SO_4 schadet nicht) und viel Anodenflüssigkeit nehmen. *H. D.*

Emil Wohlwill. Das Zerfallen der Anode[3]). — Der feine dunkelrote Schlamm, der sich bei der anodischen Auflsg. auch des reinsten Cu auf der Cu-Anode bildet, ist metallisches Cu. Er wird nicht verursacht durch korrodierende Auflsg. (d. h. Unterminierung der Oberfläche durch den Strom), da er sofort nach Stromschluß erscheint, sondern durch sofortigen Zerfall der entstehenden Cuproionen: $2\,Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Cu$. Ähnlich liegt die Sache beim Au. Durch den Anodenvorgang entstehen Auroionen, die sofort bis zu dem der Rk. typischen Gleichgewicht zerfallen: $3\,Au^{\cdot} \longrightarrow Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$. Vf. stützt diese Auffassung durch eine Reihe von eigenen Versuchen und durch Belege aus der Literatur, und sucht den Vorgang der Anodenstaubbildung quantitativ zu verfolgen. Es ergab sich in schwefelsaurer Lsg.: Bei wachsender Stromdichte nimmt der Anodenstaub relativ ab. Infolgedessen ist die Staubbildung stärker, wenn man der Anode durch Schmirgeln eine größere Oberfläche gibt, geringer, wenn man sie poliert. Öfter benutzte Elektroden geben weniger Staub, weil sich die Oberfläche durch die anodische Benutzung glättet. Die Staubbildung hört bei ganz hohen Stromdichten aber nicht auf. Je saurer die Lsg. ist, desto mehr Staub bildet sich, doch ist die Zunahme nicht proportional dem Säuretiter, sondern verzögert. — Wo für den Zerfall der Cuproionen keine Ursache ist, z. B. in den Lsgg. der Cu-Haloide, entsteht kein Schlamm, wiewohl z. B. in einer salzsauren Lsg. das Cu quantitativ als einwertiges Ion in Lsg. geht. Eine Ausnahme bilden geschmirgelte Cu-Anoden. Vf. glaubt, daß hier Cu-Ionen von noch geringerer Wertig-

[1]) Patentbl. **24**, 381. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 531. — [3]) Daselbst, S. 311—332.

keit in Lsg. gehen, und erinnert an das Rosesche Cu_4O. — In KCN-Lsg. findet eine Staubbildung überhaupt nicht statt. *H. D.*

Alfred T. Weightman. Reduktion von unlöslichen Elektroden[1]. — Vf. bestimmt an Metallsulfiden die Stromverteilung zwischen kathodischer H_2-Entw. und kathodischer Reduktion unter H_2S-Entw. Er geht von der falschen oder nur manchmal annähernd richtigen Voraussetzung aus, daß dann H_2 entwickelt werden müsse, wenn die Wärmetönung der H_2-Entw. größer ist als die Wärmetönung der Reduktion. Das trifft in vielen Fällen nicht zu, was Vf. auf Überspannung (Caspari) zurückführt. Richtig ist, daß sowohl Überspannung wie auch der Unterschied zwischen freier und gesamter Energie = gebundener Energie die Abweichung von seiner Voraussetzung hervorrufen. — Das Verhältnis $H_2S:H_2$ in den Kathodengasen ist eine Funktion der Zeit. Die Kurve mit Zeit als Abscisse und H_2S-Gehalt des Kathodengases als Ordinate ist bei verschiedenen Sulfiden sehr verschieden. Bei Ag_2S und PbS wird im ersten Augenblick nur H_2 entwickelt; der Prozentgehalt des Kathodengases an H_2S nimmt aber in den ersten Minuten (bei höherer Stromdichte schneller) schnell zu, bis zu einem Maximum (bei PbS 90, bei Ag_2S fast 100 Proz.), bleibt dort konstant und fällt dann langsam wieder auf Null; bei höherer Stromdichte beginnt der Abfall natürlich früher. Bei NiS steigt der H_2S-Gehalt langsam bis zu einem Maximum, um dann zu fallen, dort fehlt also der konstante Teil. Daß die Kurve nicht gleich mit dem hohen Prozentsatz von H_2S beginnt, liegt vielleicht an einem Übergangswiderstand der frischen Erze. Bei PbS bleiben die letzten 5 Proz. des Sulfides im Erz unreduziert. Bei Cu_2S fehlt der ansteigende Ast, die Reduktion setzt sofort mit starker H_2S-Entw. ein. Andere Sulfide, wie z. B. FeS, geben nur H_2. *H. D.*

Theodore William Richards und Wilfred Newsome Stull. Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit von Faradays Gesetz[2]. — Vff. erwiesen die Unabhängigkeit des Faradayschen Gesetzes von Temperatur und Lösungsmittel. Vff. benutzten das Normalcoulometer von Richards und Heimrod[3], das auf 1 : 20000 genaue Werte gibt, und füllten es mit einer Lsg. von $AgNO_3$ in einem geschmolzenen Gemisch von $KNO_3 + NaNO_3$ von 250°; es war einem Coulometer mit wäss. $AgNO_3$-Lsg. beigeschaltet. Es ergab sich zwischen den beiden ein Unterschied von 0,005 Proz. im Mittel, also innerhalb der Beobachtungsfehler. *H. D.*

K. Elbs. Die sekundären Vorgänge bei der Elektrolyse[4]. — Eine Übersicht über diejenigen Vorgänge der Elektrolyse, die man zur Zeit als sekundär zu bezeichnen pflegt, und Hinweis auf die Wichtigkeit elektrochemischer Verfahren zur Darst. anorganischer und organischer Stoffe. Vorgeführt wurden die Bildung von NaClO, $K_2S_2O_8$, $Co_2(SO_4)_3$, MnO_2 und $KMnO_4$, CuOH und $Cu(OH)_2$, m-Diaminazobenzol, p-Phenylendiaminsulfat, Jodoform. *H. D.*

---

[1]) J. phys. Chem. **7**, 18—28. — [2]) Science (N. S.) **16**, 284; Zeitschr. physik. Chem. **42**, 621—625. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **32**, 321; **41**, 302. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 290—292.

W. Pfanhauser. Die voltametrische Wage [1]). — Anweisung zum Gebrauch des mehrfach beschriebenen [2]) Elektrizitätsmessers in Form eines Voltameters, dessen Kathode an einem Wagebalken hängt, und deren Gewichtszunahme somit während der Elektrolyse fortwährend kontrolliert werden kann. *H. D.*

W. Pfanhauser. Zur Kritik der voltametrischen Wage im Langbeinschen Handbuche der elektrolytischen Metallniederschläge [3]). — Langbein hat nach Ansicht des Vfs. in seinem Handbuche die Pfanhausersche voltametrische Wage einer ungerechtfertigt bemängelnden Kritik unterzogen. Vf. erwidert darauf. *H. D.*

G. Langbein. Zum Kapitel der voltametrischen Wage; Entgegnung auf die Kritik von Pfanhauser jr. [4]). — Erwiderung auf die im vorigen Referat erwähnte Arbeit. Es handelt sich um die Vorzüge der von Neubeck und der von Pfanhauser erfundenen Wagevoltameter. *H. D.*

Richard Heilbrunn. Elektrolytisches Galvanometer [5]). — Um für Unterrichtszwecke Vorhandensein und Richtung des Stromes im Elektrolyten zu zeigen, führt Vf. einen mehrfach gewundenen und mit dem Elektrolyten gefüllten Gummischlauch um eine Magnetnadel herum. *H. D.*

Philippe A. Guye. Elementare Theorie der Elektrolyseure mit Diaphragma [6]). — Die Ausbeute r von Natriumchloridelektrolysen mit Diaphragma ist eine Funktion der Konz. an Alkali

$$r = \frac{1}{(1 + ac)^{1/3}} \quad \text{oder} \quad r = \frac{1}{1 + ac},$$

je nachdem, ob die Kathodenlösung mit NaCl gesättigt ist, oder nicht. a ist eine Konstante. Versuche haben die Brauchbarkeit dieser Formel erwiesen (s. folgendes Referat). *H. D.*

Philippe A. Guye. Physikalisch-chemische Studien über Alkalichloridelektrolyse [7]). — Vf. bringt seine Formel (s. voriges Ref.) in verschiedene Formen, und zeigt, wie man mit ihrer Hilfe ermittelt, wieviel Coulombs man gebraucht, um aus einer Chloridlsg. von bestimmter Konz. eine Kathodenlauge von bestimmter Alkalihydroxydkonz. zu bekommen, vieviel Zeit man dazu gebraucht bei gegebener Stromstärke, wie man aus Zeit und Ausbeute die Amperezahl, aus Zeit, Ausbeute und Strommenge die Größe des Kathodenraums u. s. w. berechnet, und erläutert diese für technische Zwecke höchst bequemen Rechnungen an Tabellen. — Vf. gibt diese Rechnungsmethoden für zwei von ihm unterschiedene Verfahren an. Bei dem einen (marche en cuvée) wird die Lsg. elektrolysiert und durch festes NaCl an diesem gesättigt gehalten, bei dem anderen (marche en régime) dagegen fließt fortwährend gesättigte NaCl-Lsg. zu und NaOH-haltige ab. Die erstere Methode gibt um 8 bis 13 Proz. bessere Wattausbeuten an NaOH. Aus den

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 668—670. — [2]) Daselbst **7**, 923, 976, 1070; JB. f. 1901. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 860—863. — [4]) Daselbst, S. 923—927. — [5]) Daselbst, S. 111—114. — [6]) Daselbst, S. 771, Vortr. vor dem 5. intern. Kongreß. — [7]) J. chim. phys. **1**, 121—151, 212—226; Arch. phys. nat. [4] **15**, 612—622; **16**, 393—416, 652—668.

Ergebnissen eines Versuches im großen Maßstabe ergibt sich vorzügliche Übereinstimmung mit obigen Formeln für die Ausbeute. *H. D.*

H. Sackur. Über Einrichtung galvanischer Anstalten [1]). — Vf. spricht über die Fortschritte der Galvanoplastik seit Erfindung der Dynamomaschine, die Erfordernisse, die an eine galvanische Anstalt zu stellen sind, und beschreibt die Einzelheiten einer von ihm eingerichteten Anstalt. *H. D.*

Otto Vogel. Elektrode für elektrische Öfen aus Kohle oder Graphit mit der Hitze widerstandsfähigem Überzuge. [D. R.-P. Nr. 137436] [2]). — Die Kohle- oder Graphitelektrode erhält einen in der Hitze widerstandsfähigen Überzug, der aus Silicium- oder Borcarbid oder einem Gemenge beider besteht zu dem Zwecke, daß die Elektrode durch diesen Carbidüberzug auch in der höchsten Glühhitze, in welcher alle bisher angewendeten Schutzmittel versagen, noch geschützt bleibt. *Op.*

André Brochet und C. L. Barillet. Über bipolare Elektroden mit unlöslicher Anode [3]). — Vff. untersuchten den Einfluß, den eine in den Elektrolyten eintauchende, mit den Elektroden nicht in Verbindung stehende Metallplatte auf den elektrischen Strom hat. Die Platte, die nicht wie bei Chloratdarst. eine dichte Scheidewand bilden soll, wird als Zwischenelektrode, die der Anode gegenüberliegende Seite als Zwischenkathode, die andere als Zwischenanode bezeichnet. Die Versuche wurden mit Kupfersulfatlsg. von bekannter Konz. ausgeführt, als Elektroden dienten zwei Kupferstreifen, als Zwischenelektrode ein Platinblech. Die Strommenge, welche durch die Zwischenelektrode gegangen ist, kann durch die darauf niedergeschlagene Kupfermenge, die durch den Elektrolyten transportierte durch die auf der Kathode niedergeschlagene Menge des Kupfers bestimmt werden. Es zeigte sich, daß unterhalb einer gewissen Stromdichte überhaupt kein Kupfer auf der Zwischenkathode sich bildete. Dies trat erst ein, sobald die Potentialdifferenz an den Enden die Zersetzungsspannung des Kupfersulfats übertrifft. Im anderen Falle verursacht die Zwischenelektrode nur eine Erhöhung des inneren Widerstandes der Zelle. Das gleiche gilt in dem Falle, daß *zwei* Zwischenelektroden eingeschaltet wurden. Merkwürdigerweise ist hierbei die Kupfermenge größer auf der Zwischenelektrode, deren Zwischenkathode der Anode am nächsten sich befindet. Das niedergeschlagene Kupfer bildet die Form eines Kreises, dessen Durchmesser sich mit der Menge des Metalles ändert. Verschiebt man unter sonst gleichen Bedingungen die Zwischenelektrode, so ändert sich die Potentialdifferenz zwischen den Enden. Das Maximum liegt bei gleicher Entfernung der Zwischenelektrode von den Elektroden. Bei einer Stromstärke von 3 Amp. und einer Entfernung der Elektroden von 12 cm schwankte die EMK zwischen 2,65 und 2,90 Volt. Während der Kreisdurchmesser des abgeschiedenen Kupfers bei einer Entfernung von $^1/_2$ cm von der Kathode nur 10 mm betrug, wuchs er bei gleicher Entfernung auf 25 mm und dann weiter, bis er schließlich mehr die Form eines Quadrates mit abgerundeten Ecken annahm. Belegt man

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 759—760; Vortr. vor dem 5. intern. Kongreß. — [2]) Patentbl. **24**, 91. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 73—77.

die Zwischenanode vorher mit Kupfer, so verhält sich die Zelle normal, bis alles Kupfer in Lsg. gegangen ist. Die durch die Zwischenelektrode gehende Elektrizitätsmenge ist außerordentlich im Vergleich zu der durch die Fl. transportierten Strommenge. *W. H.*

André Brochet und C. L. Barillet. Über bipolare Elektroden mit löslicher Anode [1]). — In gleicher Weise, wie in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben, haben Vff. den Einfluß einer Zwischenelektrode aus Kupfer untersucht und gefunden, daß in diesem Falle die lösliche Zwischenelektrode dem Durchgang des Stromes ebenfalls Widerstand entgegensetzt und ihn ablenkt. *W. H.*

H. Danneel. Über zweipolige Elektroden und Metalldiaphragmen [2]). — Vf. gibt die Erklärung zu den mannigfaltigen Erscheinungen an zweipoligen Elektroden, die Brochet und Barillet (vgl. voriges Ref.) beobachtet haben, und fügt eigene Beobachtungen hinzu. Ein in eine stromdurchflossene Flüssigkeit getauchter Metallkörper bleibt von den Stromlinien verschont, d. h. wirkt als nichtleitendes Diaphragma, wenn dem Strom der Weg um das Diaphragma herum, wo er nur den Flüssigkeitswiderstand zu überwinden hat, leichter wird, als durch das Diaphragma, wo er außer dem Widerstande des Metalles auch noch die freie Energie des an dem Diaphragma stattfindenden Vorganges zu überwinden hat. Unl. Metallplatten werden nicht oder nur in der Mitte vom Strom durchflossen, wo sie dann auf beiden Seiten als gewöhnliche Elektroden wirken. Form und Größe der durchflossenen Fläche hängt außer von der Form der Zwischenelektrode ab vom Widerstande des Metalles und Elektrolyten, Stromdichte und der freien Energie der durch den Strom erzeugten Rk. Die Ränder des stromdurchflossenen Teiles sind mit Äquipotentiallinien zu vergleichen, so daß zwischen dem Rande der einen und dem der anderen Seite ein Potential herrscht, das der freien Energie der dort stattfindenden Rk. entspricht. Daraus ergibt sich, daß ein aus Blei- oder Kohlenstückchen u. s. w. bestehendes Diaphragma ebenso wie ein Porzellandiaphragma wirken kann, wenn es an ihnen nicht zwei Stellen gibt, zwischen denen der Potentialabfall größer ist, als irgend eine in der betr. Lsg. mögliche Rk. Mit dieser Theorie lassen sich sämtliche Erscheinungen an Zwischenelektroden erklären. Versuche zeigen die Brauchbarkeit eines solchen Metalldiaphragmas. *H. D.*

Wilder D. Bancroft. Experiment mit Metalldiaphragmen [3]). — Vf. behandelt das gleiche Thema wie Brochet und Danneel (s. die vorigen Referate). Die letztere Arbeit konnte ihm noch nicht bekannt sein, da sie wenige Tage vorher erschien. Vf. beschreibt, wie Danneel, den Versuch, daß zwei zwischen zwei Kupferelektroden eingetauchte, miteinander verbundene Platinplatten nur dann Strom aufnehmen, wenn das Potential zwischen ihnen die Zersetzungsspannung übersteigt. *H. D.*

M. Le Blanc und Karl Schick. Über Elektrolyse mit Wechselströmen [4]). — Behandelt man eine lösliche Elektrode mit Wechselstrom,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 77—82. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 256—260. — [3]) Trans. Amer. Electr. Soc. **3**, 133—136. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 636—641; Vortr. vor dem 5. intern. Kongreß.

so kommt es nur auf die Wechselzahl und die Geschwindigkeit, mit der die durch die anodische Auflsg. gebildeten Ionen durch andere sekundäre Rkk. verzehrt werden, an, ob die durch einen Stromstoß hervorgerufenen Vorgänge durch den nächsten wieder rückgängig gemacht werden oder nicht. Deshalb bekommt man nach dem Verfahren von Richards und Roepper[1]) mit Cd-Elektroden in Thiosulfatlsg. überhaupt kein CdS, wenn man mit Wechselstrom von 1000 Wechseln pro Minute und 4,6 Amp./qdm Stromdichte elektrolysiert, und bei dem Wechsel 1/Min. bekommt man nur 75 Proz. bei starker Rührung, denn das bei einem Stromstoß gebildete CdS wird, wenn es sich noch an der Elektrode befindet, durch den nächsten red. Wenn man ein Salz zufügt, das mit dem entstehenden Ion eine komplexe Verb. bildet, z. B. KCN im Falle der Cu-Elektroden, so kann das Metall durch den nächsten Stromstoß nur dann wieder niedergeschlagen werden, wenn die Zeit für die Aufnahme des Ions in den Komplex nicht ausreichte, d. i. bei sehr schnellem Stromwechsel. Bei diesem verlieren also die Kupferanoden auch in KCN kein Metall, während sie bei genügend langsamem Wechselstrom dem Faradayschen Gesetz entsprechend aufgelöst werden. Zeichnet man sich also Kurven über die Abhängigkeit der Elektrodenauflsg. von der Wechselzahl, so erhält man ein Maß für die lange gesuchte Rk.-Geschwindigkeit von Ionen-Rkk. So z. B. geht in eine 4 n KCN-Lsg. bei 4,6 Stromdichte kein Cu mehr in Lsg., wenn die Wechselzahl 80000 ist; Vf. findet durch Schlüsse auf die Konz. der Cu-Ionen, daß, wenn Cu-Ionen in $^1/_{800}$ n-Konz. mit 4- oder 1 n KCN-Lsg. zusammenkommen, nach $^1/_{80000}$ Min. die Rk. kaum begonnen hat. In einer 4 n KCN-Lsg. gingen bei 38600 Wechsel 33 Proz., bei 17600 Wechsel 58 Proz., bei 3400 Wechsel 90 Proz. und bei 700 Wechsel 100 Proz. des Cu in Lsg. Durch diese beiden Grenzzahlen bekommt man eine Anschauung von der hier herrschenden Rk.-Geschwindigkeit. In $NaHSO_4$-Lsg. dagegen, in der das Cu kein Komplex bildet, erleiden die Cu-Elektroden bei der Behandlung mit Wechselstrom überhaupt keine Abnahme. Verringert man in KCN-Lsg. die Konz. desselben oder die Stromdichte, so wird die Kupfermenge, die bei gleicher Wechselzahl in Lsg. bleibt, stets geringer. — Ag verhält sich dem Cu gegenüber insofern anders, als es sich aus dem KCN-Komplex abscheidet, was Cu nicht tut. Es wird also durch den Eintritt in den Komplex nicht vor Wiederabscheidung geschützt und demnach löst sich eine Ag-Elektrode in KCN auch bei langsamem Wechsel nicht quantitativ auf. Der Temperatureinfluß ist bei allen Metallen klein, ähnlich wie bei der Auflsg. des Zn in Säure, anders als sonst bei Rk.-Geschwindigkeiten. *H. D.*

Carl Hambuechen. Elektrolyse von Natriumhydroxyd mit Wechselstrom[2]). — Vf. elektrolysiert mit einer Al-Elektrode, so daß die Zelle gleichzeitig als Gleichrichter funktioniert, da die Al-Elektrode den Wechselstrom von 6 Volt nur nach einer Seite hindurchläßt. Als Diaphragma dient ein durchlochtes Al-Blech. Die Behauptung, daß die Ausbeute 73 Proz. beträgt, ist schon deshalb unrichtig, weil aus

[1]) D. R.-P. Nr. 105077. — [2]) Trans. Amer. Elektr. Soc. **4**, 105—109.

NaOH überhaupt nur 50 Proz. möglich sind, da an der Anode H_2O entsteht und durch den Strom wieder zersetzt werden muß. *H. D.*

A. Nodon. Untersuchungen über elektrolytische Ventile [1]). — Die Resultate der Untersuchungen, deren Einzelheiten nicht mitgeteilt sind, sind folgende. Die elektrostatische Kapazität der Gleichrichterelektroden erreicht 1 Farad pro qcm Al-Oberfläche. Die Elektrode bedeckt sich mit einer isolierenden Schicht von der Dicke der Größenordnung $= 10^{-8}$. Der Widerstand der dielektrischen Schicht während der Ventilöffnung, also während das Dielektrikum zerstört ist, ist 20 bis 100 Ω cm. In diesem Zustande läßt das Mikroskop keine Oxydschicht erkennen, das Al sieht porös-metallisch aus. Über 25° geht die Ventilwirkung zurück. Der Gleichrichter läßt sich zur Messung von Telephonströmen und oszillatorischen Entladungen benutzen, auch kann man ähnliche Effekte erzielen, wie mit dem Wehneltunterbrecher. *H. D.*

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren und elektrische Gleichrichter für Wechselstrom mit Aluminiumelektroden. [D. R.-P. Nr. 138856] [2]). — Als Elektrolyt dient eine Lsg. von organischen Calcium- oder Strontiumsalzen, welche zur Verhütung der Trübung oder Schlammbildung einen geringen Überschuß an freier Säure enthalten. *Op.*

Löslichkeit.

A. A. Noyes und G. V. Sammet. Experimentelle Prüfung der thermodynamischen Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur im Falle dissoziierter Substanzen [3]). — Zwischen Noyes und van Laar hatte eine lange Kontroverse stattgefunden über die korrekte Form der thermodynamischen Beziehung zwischen Lösungswärme dissoziierter Stoffe und der Änderung der Löslichkeit und Dissoziation mit der Temperatur. Noyes hatte die ursprünglich von van't Hoff vorgeschlagene Formel $\frac{L}{R\,T^2} = \frac{i\,d\log i\,S}{d\,T}$ verteidigt, während van Laar eine etwas abweichende Formel verwandte. Die Vf. zeigen nun, daß die Differenz dadurch entstanden ist, daß Noyes die „totale" Lösungswärme als L bezeichnete, während von Laar darunter die theoretische, „letzte" Lösungswärme verstand. Zieht man diesen Unterschied in betracht, so werden die fraglichen Formeln fast identisch. Um nun die ursprüngliche van't Hoffsche Gleichung zu prüfen, bestimmten die Vff. von *o-Nitrobenzolsäure* und *Kaliumperchlorat die Lösungswärme*, *die Löslichkeit* bei verschiedenen Temperaturen und aus Leitfähigkeitsmessungen den *Dissoziationsgrad*. Bei der o-Nitrobenzoësäure ist die nach der Formel berechnete Lösungswärme (6480) um 7,6 Proz. größer als die experimentell

---

[1]) Compt. rend. **136**, 445—446. — [2]) Patentbl. **24**, 511. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 513—538.

bestimmte; dies ist nur durch die Annahme von assoziierten Molekeln zu erklären. Beim Kaliumperchlorat stimmt die berechnete Lösungswärme (12270 cal.) mit der gefundenen gut überein. Hierin sehen die Vff. eine Stütze für die Annahme, daß die aus Leitfähigkeitsbestst. berechneten Dissoziationswerte bis zu 0,1 molarer Konz. im wesentlichen richtig sind. *Kpl.*

Franz Goldschmidt. Die Änderung des Absorptionskoëffizienten von Ammoniak in Wasser durch Harnstoffzusatz [1]). — Es wird ein Fehler der früheren Berechnung [2]) korrigiert. Die relative Löslichkeitserniedrigung des Ammoniaks ist bei verschiedenen Konz. des NH_3 proportional der Konz. des Harnstoffs. Sie ist weit größer als die Löslichkeitserniedrigung des Stickoxyduls durch Harnstoff, entsprechend dem Umstande, daß auch Harnstoff eine Base ist, und der Vermutung von Sackur [3]), daß Basen aufeinander über die Wirkungen nach dem Massenwirkungsgesetz hinaus eine sehr starke Löslichkeitserniedrigung ausüben, die nicht von der absoluten, sondern von der relativen Stärke der beiden Basen abhängt. *Bdl.*

H. Riesenfeld. Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes. II [4]). — Im Anschluß an die Arbeit von Abegg und Riesenfeld [5]) über Dampfdruckmessungen an reinen und salzhaltigen Ammoniaklsgg. wird hier die Löslichkeitserniedrigung durch Salze bei verschiedenen Temperaturen festgestellt und zwar zur Entscheidung der Frage: Liegt eine chemische Reaktion oder eine Wechselwirkung rein physikalischer Natur vor? Untersucht wurden Lsgg. von KCl, NaCl, K(OH), Na(OH), K_2CO_3, Na_2CO_3, CH_3COOK, $(COOK)_2$. Die Zusammenstellung der relativen, äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen des NH_3 läßt bei den Salzen Na_2CO_3, K_2CO_3, NaCl, LiCl einen deutlichen Temperaturkoëffizienten erkennen. Es existiert somit bei den genannten vier Salzen eine chemische Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Salz. *L.*

W. H. Mac Lauchlan. Über den Einfluß von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom [6]). — Die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in Wasser folgt dem Henryschen Gesetz, ist also dem Druck proportional. Ggw. von Salzen erniedrigt die Löslichkeit des Gases. Die Wirkung der einzelnen Salze ist verschieden; sie ändert sich etwa in derselben Reihenfolge wie bei der Einw. auf die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser. Die Löslichkeit von Jod und Brom wird durch Salze teils erniedrigt, teils erhöht. Es wurde auch der Einfluß von Zusätzen von Alkohol oder von Essigsäure auf die Löslichkeit von Gasen in Wasser untersucht, ohne daß einfache Beziehungen sich ableiten ließen. *Bdl.*

Wilhelm Biltz. Über Löslichkeitsbeeinflussung durch anorganische Salze [7]). — Vf. behandelt die Löslichkeit von Phenylthiocarbamid in Lsgg. anorganischer Salze und konstatiert (ebenso wie schon Rothmund gefunden hat) bedeutende Löslichkeitsbeeinflussungen, im Gegensatz zur

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 88—91. — [2]) Daselbst **28**, 97. — [3]) Ber. **35**, 1242. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 461—464. — [5]) Daselbst **40**, 84—108. — [6]) Daselbst **44**, 600—632. — [7]) Daselbst **43**, 41—48.

Theorie. Ein bestimmtes Gesetz ließ sich nicht erkennen; meist tritt Löslichkeitserniedrigung ein, durch Cäsium- und Rubidiumnitrat wird jedoch die Löslichkeit des Phenylthiocarbamids bedeutend vergrößert. *L.*

Petru Bogdan. Einfluß fremder Substanzen auf die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffs und der Borsäure in Wasser [1]). — Nach einer sich an die Ausführungen von Planck und Jahn anschließenden theoretischen Ableitung der Formeln für die Löslichkeitsbeeinflussung, berichtet der Vf. über Löslichkeitsänderungen von *Phenylthioharnstoff*. Dessen Löslichkeit in W. wird erhöht durch Propylalkohol, Rohrzucker, Harnstoff, A., Aceton, Mannit und Dextrose, erniedrigt durch KNO_3 und mehr durch $NaNO_3$. Die relative Löslichkeitserhöhung ist der Menge des Fremdkörpers proportional. Die Löslichkeit der *Borsäure* in W. wird erhöht durch Zusätze von Harnstoff, Aceton, Propylalkohol, KCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4. Der Einfluß der Elektrolyte ist wahrscheinlich auf eine chemische Rk. zwischen ihnen und der Borsäure zurückzuführen. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch in den übrigen Fällen die Löslichkeitserhöhung auf Bildung von chemischen Verbb. beruht. *Bdl.*

K. Ossipow und S. Popow. Der Verteilungskoëffizient des Wasserstoffsuperoxyds zwischen Wasser und Äther [2]). — Die Konz. des H_2O_2 betrug 3,82 bis 4,74 Proz. Versuche bei 17,5°:

$Ä/W$	$^1/_2$	1	2	3
$C_Ä/C_W$	0,0575	0,0596	0,060	0,060

wobei das Verhältnis der Anfangsvol. angegeben wird, während die Berechnung auf Endvol. bezogen wird. Bei 7°, $Ä/W = {}^1/_2$ und einer Konz. von 2,93 bis 3,71 Proz. wurde $C_Ä/C_W = 0,0775$ gefunden, bei 3 bis 4° und einer 10,2 bis 11,37 %igen Lsg. ist $C_Ä/C_W = 0{,}082$. Bei derselben niedrigen Temperatur wurde der Einfluß von NaCl, Na_2CO_3 und K_2CO_3 bestimmt, wobei es sich erwies, daß NaCl keine Einw. ausübt, während die beiden Carbonate den Verteilungskoëffizienten stark erniedrigen. *Kpn.*

A. Fedorow. Verteilungskoëffizient der Oxalsäure zwischen Wasser und Äther in Gegenwart von Neutralsalzen [3]). — Es wurde gefunden, daß der konstante Verteilungskoëffizient von Oxalsäure zwischen W. und Ä., der angenähert gleich 14 ist, in Ggw. von Salzen stark veränderlich ist. So wurde in Ggw. von NaCl $C_1/C_2 = 5{,}9$ bis 14,1 und in Ggw. von $NH_4Cl = 8{,}5$ bis 19 in Abhängigkeit von der Verd. gefunden. *Kpn.*

D. Konowalow. Das kritische Gebiet der Lösungen und die Erscheinungen der Opalescenz [4]). — Bei Flüssigkeitspaaren treten oberhalb der kritischen Temperatur (im Gebiete vollständiger Mischbarkeit) *Opalescenzerscheinungen* auf, die nicht durch Bildung „kleinster Tröpfchen" erklärt werden können, und die mit steigender Temperatur wieder verschwinden. Bisher hat man vergeblich nach einem Zusammenhang der Opalescenz mit anderen Eigenschaften der Flüssigkeitslsgg. gesucht. Der Vf. hat nun den *Dampfdruck dieser Lsgg.* in der Nähe des kritischen Punktes

---

[1]) Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **2**, 95; Chem Centr. **74**, II, 1—2. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 637—639. — [3]) Daselbst, S. 639—640. — [4]) Ann. Phys. [4] **10**, 360—392.

nach der dynamischen Methode studiert und zwar hauptsächlich an den Fll.: *Amylen-Anilin* (kritische Temperatur 14,5°). — Für die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Zus. und Dampfdruck der Lsgg. im kritischen Gebiet ist auch die Feststellung der Grenze der Homogenität wichtig und es ergibt sich die Frage, mit welcher Sicherheit diese Grenze in der üblichen Weise bestimmt werden kann und ob der Opalescenz bereits Inhomogenität (Sonderung in zwei Phasen) entspricht. — Es ist leicht ersichtlich, daß die Intensität der Trübung beim Auftreten der zweiten Flüssigkeitsschicht von der Menge der abgeschiedenen Lsg. abhängt; das Auftreten einer Trübung in Flüssigkeitslsgg. läßt sich um so genauer beobachten, je flacher im gegebenen Punkte die Kurve ist, die die Abhängigkeit zwischen Temperatur und Zus. der gesättigten Lsg. darstellt. Da demnach gerade im kritischen Gebiet die Grenzen der Homogenität am schärfsten ausgeprägt sind, so ist die Opalescenz als durchaus selbständige Erscheinung zu betrachten. — Experimentell wurde die Homogenitätsgrenze im System Amylen-Anilin festgestellt; ferner wurden die Dampfdrucke der Gemische dieses Flüssigkeitspaares bei 0°, 8,1°, 14,1°, 18,1° und 25,1° bestimmt. Die Form der Dampfdruckkurven ändert sich mit der Temperatur nur sehr wenig, so daß die Homogenitätsgrenze in den Dampfdrucken nicht zum Ausdruck kommt. Besonders charakteristisch ist der fast geradlinige mittlere Teil der Kurven, der darauf hindeutet, daß im kritischen Gebiet die Lösungen den Gemischen sehr nahe stehen, indem bei *einer* Phase der Dampfdruck über ein großes Konzentrationsintervall fast ebenso konstant bleibt, wie bei einem Zweiphasensystem. Durch diese Eigentümlichkeit nähern sich die Flüssigkeitslsgg. den colloidalen Lsgg.; eine Änderung der Konz. der Lsg. verlangt fast gar keine Arbeit, so daß die geringsten Ursachen ausreichend sind, die Homogenität lokal zu stören. Außerdem ist das in Flüssigkeitslsgg. reflektierte Licht ebenso wie das in colloidalen Lsgg. polarisiert. — Es läßt sich nun zeigen, daß die Opalescenz nicht lediglich dem kritischen Gebiet angehört, sondern dort nur sehr verstärkt ist; sie tritt auch — allerdings schwach — in den einzelnen Fll. auf und zwar wird sie hier nachweislich durch Staubteilchen bedingt. Nimmt man die letztere Tatsache zusammen mit dem merkwürdigen Verlauf der Dampfdruckkurven, so läßt sich die Opalescenz im kritischen Gebiet folgendermaßen erklären. Die Ursache der Opalescenz ist Staub. Jedes Staubteilchen bildet ein Anziehungszentrum, um das sich eine Hülle von anderer Konz. bildet, als die ganze umgebende Fl. Diese „Hüllenbildung“ ist aber merklich erst möglich, wenn die Konzentrationsänderungen keinen erheblichen Arbeitsaufwand erfordern und diese Bedingung ist erfüllt in dem kritischen Gebiet, wie der Verlauf der Dampfdruckkurven zeigt. — In Übereinstimmung mit dieser Erklärung steht die beobachtete Änderung der Färbung des Seitenlichtes eines Lichtstrahls. — In analoger Weise läßt sich auch die Opalescenz colloidaler Lsgg. erklären. *Kpl.*

W. Meyerhoffer. Über den Entdecker der „Knicke“ in den Löslichkeitskurven [1]). — Die Erkenntnis, daß jedem Hydrat seine eigene Löslichkeitskurve zukomme, ist nach dem Vf. zuerst von Kopp (1840)

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 501—502.

deutlich ausgesprochen worden, wie aus einem angeführten Zitat hervorgehe. Kopp habe demnach auch erkannt, daß die in Löslichkeitslinien auftretenden „Knicke" auf eine Umwandlung des Bodenkörpers zurückzuführen seien. Allerdings nahm er daneben auch eine Umwandlung in der Lsg. bei der Temperatur des „Knickes" an. *Kpl.*

W. Ostwald. Zur Lehre von den Löslichkeitslinien [1]). — Durch die Annahme (vgl. das vorstehende Ref.), daß beim Eintreten der neuen Löslichkeitslinie auch eine plötzliche Änderung in der Beschaffenheit der Lösung auftritt, unterscheidet sich Kopps Auffassung *wesentlich* von der heute geltenden, die durch den Vf. eingeführt ist. *Kpl.*

F. Kohlrausch. Über gesättigte, wässerige Lösungen schwer löslicher Salze. I. Teil: Die elektrischen Leitvermögen [2]). — Vf. beschreibt eingehend die Methode, wie die Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der Löslichkeit benutzt werden kann. Als Widerstandsgefäße dienten cylindrische Fläschchen mit Elektroden und eingeschliffenem Thermometer zwischen diesen. Das Gefäß wurde mechanisch in Drehung versetzt. Bei den Bestimmungen wurde das Leitvermögen des W. berücksichtigt. Die Nettoleitvermögen in $Ohm^{-1} cm^{-1} . 10^{-6}$ bei 18° betragen $BaF_2 = 1530$, $SrF_2 = 172$, $CaF_2 = 37$, $MgF_2 = 224$, $ZnF_2 + 4 H_2O = 13000$, $PbF_2 = 431$, $AgCl = 1{,}25$, $TlCl = 1514$, $HgCl = 1{,}2$, $AgBr = 0{,}075$, $TlBr = 192{,}2$, $AgJ = 0{,}002$, $TlJ = 22{,}3$, $HgJ_2 = 0{,}2$, $AgJO_3 = 11{,}9$, $Pb(JO_3)_2 = 6{,}2$, $BaSO_4 = 2{,}4$ bis $2{,}8$, $SrSO_4 = 127$, $CaSO_4 + 2 H_2O = 1885$, $PbSO_4 = 32{,}4$, $BaCrO_4 = 3{,}2$, $AgCrO_4 = 18{,}5$, $PbCrO_4 = 0{,}1$, $BaCO_3 = 25{,}5$, $SrCO_3 = 16{,}0$, $CaCO_3 = 29$, $MgCO_3 + 3 H_2O = 794$, $PbCO_3 = 2{,}0$, $BaC_2O_4 = 70$ bis 95, $SrC_2O_4 = 54{,}0$, $CaC_2O_4 + H_2O = 9{,}6$, $MgC_2O_4 + 2 H_2O = 200{,}0$, $ZnC_2O_4 + 2 H_2O = 8{,}0$, $CdC_2O_4 + 3 H_2O = 27{,}0$, $PbC_2O_4 = 1{,}37$, $AgC_2O_4 = 25{,}5$. Schwankende oder langsam steigende Werte wurden erhalten bei CuJ, $CuSCN$, $CaCrO_4$, $Mg(OH)_2$ und $Mg(OH)_2 + 4 MgCO_3$. Für alle angeführten Werte ist der Temperaturkoëffizient angegeben. *Op.*

Wilhelm Böttger. Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen [3]). — Von den folgenden Stoffen wurde durch Präzisionsmessungen der Leitfähigkeiten ihrer gesättigten Lsgg. die Löslichkeit bestimmt: Calciumsulfat, Silberchlorid, Silberbromid, Silberrhodanid, Silbersilbercyanid, Silbercyanid, Silberbromid, Silberjodat, Silberoxyd, Silberoxalat, Silberphosphat, Thallochlorid, Thallobromid, Thallojodid, Thallorhodanid, Thallobromat, Thallojodat, Thallooxalat, Thallosulfid, Bleichlorid, Bleibromid, Bleijodid, Bleirhodanid, Bleibromat, Bleijodat, Bleioxyd, Bleicarbonat, Bleioxalat, Bleisulfat, Bleiphosphat. Es werden mitgeteilt Temperatur, Leitvermögen, Ionenkonzentration, Löslichkeitsprodukt, Gesamtkonzentration in Äquivalenten, Dissoziationsgrad, Konzentration in g im l und ccm der Lsg., die 1 g enthalten. Das Sättigungsgefäß nach Kohlrausch wurde so modifiziert, daß die Resultate auf eine Genauigkeit von 0,006 bis $0{,}01 . 10^{-6}$ gebracht werden können. Dem Vf. scheint die Leitfähigkeitsmethode zur Bestimmung

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 503—504. — [2]) Daselbst **44**, 197—249. — [3]) Daselbst **46**, 521—619.

der Löslichkeiten deshalb noch zuverlässiger zu sein, als die elektromotorische Bestimmung, weil man nach ihr den Verlauf der Auflösung besser verfolgen kann und weil noch nicht sicher steht, ob und in wie weit die Löslichkeit schwer löslicher Stoffe durch Zusatz eines gleichionigen Salzes, der bei der elektromotorischen Bestimmung erfolgt, physikalisch verändert wird. Bemerkt sei, daß Vf. für AgCl und AgBr die Löslichkeiten $1{,}06 . 10^{-5}$ und $4{,}5 : 10^{-7}$ fand, während die besten elektromotorischen Werte (Küster und Thiel) $1{,}41 . 10^{-5}$ und $8{,}1 . 10^{-7}$ sind. Die Auflösung der Glassubstanz hat nur einen äußerst kleinen Einfluß auf des Vf. Messungen. Etwas mehr kann die Aufnahme oder die Abgabe gelöster Substanz durch die Platinelektroden das Resultat beeinflußt haben. Ein Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit ließ sich konstatieren, betrug aber auch in den ungünstigsten Fällen wohl nicht mehr als 1 bis 2 Proz. Am wenigsten sicher sind die Schätzungen der für die Berechnung der Versuche nötigen Ionenbeweglichkeiten. An den Versuchen von Jannasch und Aschoff[1]) über die Trennung von Jodiden und Chloriden oder Bromiden und Chloriden durch Fällung mit Thallosulfat konnte die Verwertbarkeit der Kenntnis der Löslichkeiten zur theoretischen Berechnung der Möglichkeit und Grenze einer solchen Trennung mit Erfolg geprüft werden. *Bdl.*

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

E. Ariès. Die Gesetze und Gleichungen des chemischen Gleichgewichts[2]). — In rein mathematischer Weise wird folgendes Gesetz abgeleitet: Das Potential der Masse eines Körpers hat in allen Phasen, die der Körper einnimmt, den gleichen Wert. *Op.*

E. Ariès. Die Gesetze der Verschiebung des Gleichgewichts[3]). — In rein mathematischer Weise leitet Vf. die Gesetze von Le Chatelier und van 't Hoff ab: Bei konstanter Temperatur vollzieht sich infolge Druckvermehrung die chemische Umsetzung, die eine Condensation der Materie bewirkt, während bei konstantem Druck infolge Temperaturänderung die Umsetzung statthat, die Wärme absorbiert. *Op.*

Rud. Wegscheider. Über den Begriff der unabhängigen Bestandteile[4]).

Rud. Wegscheider. Zur Kenntnis der Phasenregel[5]).

W. Nernst. Zum Beweise der Gibbsschen Phasenregel[6]).

Rud. Wegscheider. Zum Begriffe der unabhängigen Bestandteile[7]).

J. J. van Laar. Zum Begriffe der unabhängigen Bestandteile[8]).

Alfred Byk. Zu den Ausnahmen von der Phasenregel besonders bei optisch aktiven Körpern[9]).

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **1**, 248; JB. f. 1892, S. 2499. — [2]) Compt. rend. **137**, 253—255. — [3]) Daselbst, S. 738—741. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 89—92. — [5]) Daselbst, S. 93—96. — [6]) Daselbst, S. 113—114. — [7]) Daselbst, S. 376. — [8]) Daselbst, S. 741—744. — [9]) Daselbst **45**, 465—495.

Rud. Wegscheider. Zum Begriffe der unabhängigen Bestandteile [1].

Rud. Wegscheider. Bemerkung zu einer Abhandlung von A. Byk [2]. — Die in den acht Abhandlungen erörterte Frage ist, ob die Definition der unabhängigen Bestandteile oder der Phasen eine Abänderung bedarf. Wegscheider diskutiert im Anschuß an van 't Hoff die scheinbaren Abweichungen, die dadurch entstehen, daß zwei Stoffe wie Natriumchlorat und Wasser unter Umständen in fünf Phasen nebeneinander auftreten können, nämlich als Eis, Lsg., Dampf, rechtsdrehende Kristalle, linksdrehende Kristalle. Ferner wird erörtert, ob die Anzahl der zum Aufbau des Systems nötigen Stoffe die Anzahl der unabhängigen Bestandteile ergibt. Das scheine im Falle dissoziierender Stoffe, z. B. $CaCO_3$ oder NH_4Cl, nicht zuzutreffen. Nernst rechtfertigt die Zulässigkeit dieser Definition der unabhängigen Bestandteile, ohne Wegscheider überzeugen zu können (van Laar stimmt Nernst bei). Byk beseitigt die Schwierigkeiten im Fall der aktiven Stoffe durch Anwendung einer sich an Planck anlehnenden Definition der Phase und der unabhängigen Bestandteile. Schließlich erklärt sich Wegscheider im wesentlichen mit Byk einverstanden. Er hält aber die Möglichkeit für gegeben, daß auch einmal ein Körper in vier Phasen nebeneinander beständig sein kann. *Bdl.*

Vito Volterra. Die Zahl der unabhängigen Bestandteile bei einem System [3]. — Vf. gibt eine Anleitung, wie man durch Bildung der Derminanten und Subderminanten die für die Anwendung der Phasenregel so wichtige Anzahl der unabhängigen Bestandteile in einem System ermitteln kann. *Op.*

A. Bouzat. Dissoziationskurven [4]. — Da nach Le Chatelier und Matignon das Verhältnis Q/T (worin Q die Wärmemenge bedeutet, die bei der Entwickelung von 1 Mol. Gas frei wird, und T die absolute Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 760 mm beträgt) in einer großen Anzahl von dissoziierbaren Systemen das gleiche ist, so ergibt sich bei Anwendung der Formel von Clapeyron, daß, wenn der Quotient Q/T in zwei univarianten Systemen A und B den gleichen Wert für irgend welchen Druck besitzt, der Quotient T_A/T_B, der sich auf einen gleichen Druck in beiden Systemen bezieht, bei jedem beliebigen Druck konstant ist. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die Zahl der gasförmigen, in Freiheit gesetzten Moleküle sich nicht mit der Temperatur ändert. Vf. behandelt in vorliegender Arbeit Systeme, bei denen ein fester Körper sich in einem anderen festen Körper und ein Gas dissoziiert und zwar die Systeme $AgCl.1,5\,NH_3$, $ZnCl_2.6\,NH_3$, $CuSO_4.5\,H_2O$, Pb_3O_4 und BaO_2, die auf das System $NH_4Cl.3\,NH_3$ bezogen werden. Aus den erhaltenen Zahlen ergibt sich, daß der Quotient T_B/T_A wirklich annähernd konstant ist. Aus dem Gesagten folgt noch der Satz, daß in allen diesen Systemen, in denen ein fester Körper in einem anderen festen Körper und ein Gas sich dissoziiert, das Verhältnis der Temperaturen, die sich auf den gleichen Dissoziations-

[1] Zeitschr. physik. Chem. **45**, 496—504. — [2] Daselbst, S. 697—699. — [3] Accad. dei Lincei Rend. **12**, II, 417—419. — [4] Compt. rend. **136**, 1395—1397.

druck beziehen, für jeden beliebigen Druck konstant ist. Weiter ergibt sich noch, daß die Entropieänderung, die durch das Freiwerden von 1 Mol. Gas bei einem bestimmten Druck bewirkt wird, für alle diese Systeme die gleiche ist. *Op.*

A. Bouzat. Sublimationskurven [1]). — Vf. zeigt, daß die gleichen Gesetze, die für die Dissoziationskurven gelten, auch bei den Sublimationskurven Geltung haben. Untersucht wurden die Sublimationskurven von CO_2, NH_5S und $CO_2N_2H_6$ und bezogen auf die Dissoziationskurve von $AgCl.3NH_3$. Die Entropieänderung, die dem Übergang 1 Mol. vom festen in den gasförmigen Zustand bei einem bestimmten Druck entspricht, hat in allen Systemen fest $\rightleftarrows$ fest + gasförmig und fest $\rightleftarrows$ gasförmig den gleichen Wert. *Op.*

A. Bouzat. Druckkurven von univarianten Systemen, die eine Gasphase enthalten [2]). — Vf. bespricht die Systeme flüssig $\rightleftarrows$ fest + gasförmig und fest $\rightleftarrows$ flüssig + gasförmig. Beispiele für ein weiteres mögliches System flüssig $\rightleftarrows$ flüssig + gasförmig fehlen. Während in den früher besprochenen Systemen nur reine Phasen vorkommen, treten in den beiden ersten Systemen, da die Flüssigkeit den festen Körper und das Gas teilweise auflösen, sekundäre Erscheinungen auf. Infolgedessen lassen sich die früher abgeleiteten Beziehungen nur mit einer geringeren Genauigkeit bestätigen. — Für alle vier Gruppen univarianter Systeme gilt das Gesetz, daß das Verhältnis der absoluten Temperaturen, die sich auf den gleichen Druck beziehen, in zwei Systemen der gleichen Gruppe bei jedem beliebigen Druck konstant ist. *Op.*

W. Meyerhoffer. Über Reifkurven [3]). — Duhem hat als Taukurven die Kurven bezeichnet, die den Dampfdruck eines Gemisches von Fll. in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches ausdrückt. In analoger Weise bezeichnet Vf. als Reifkurven die entsprechenden Kurven für den Dampfdruck fester Stoffgemische. Dabei unterscheidet Vf. die Fälle der inhomogenen Gemische der reinen Stoffe, der Doppelsalze, der isomorphen und isodimorphen Gemische und der partiellen Schmelzungen. Die einzelnen Fälle werden durch Beispiele aus der Literatur erörtert. Es wird der Satz abgeleitet, daß von zwei Systemen aus denselben Stoffen, die bei einer bestimmten Temperatur Dämpfe von gleicher Zus., aber verschiedenem Drucke besitzen, das System mit dem kleineren Dampfdruck stets das stabilere ist. *Bdl.*

Jan v. Zawidzki. Über das „Regnaultsche Gesetz" von Duhem [4]). — Nach Regnault bleibt der Dreiphasendruck des Systems Ä.-W. bei verschiedenen Temperaturen gleich demjenigen des reinen Ä. und Duhem hat daraus das „Gesetz" abgeleitet, daß genannte Beziehung auch für den Zweiphasendruck gilt, falls der flüchtigere Anteil überwiegt. Zugleich würde daraus ein neuer fünfter Typus für die Dampfdruckkurven binärer homogener Fl.-Gemische folgen. Vf. unterzieht das Tatsachenmaterial, welches Duhem zur Aufstellung des

---

[1]) Compt. rend. **137**, 175—176. — [2]) Daselbst, S. 322—324. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 379—398. — [4]) Daselbst, S. 21—29.

Regnaultschen Gesetzes geführt hatte, einer abermaligen experimentellen Prüfung. Vf. findet einerseits, im Anschluß an die Resultate anderer Forscher, daß in dem System Ä.-W. der Drei- und Zweiphasendruck von dem des reinen Ä. im allgemeinen verschieden ist, sowie in dem System Propylalkohol-Amyljodid ein Maximum des Dampfdruckes, das sich mit steigender Temperatur immer mehr nach der Seite des reinen Propylalkohols verschiebt. Danach gilt das „Regnaultsche Gesetz" nicht und der fünfte Typus der Dampfdruckkurven dürfte nicht existieren. *L.*

M. Vèzes. Anwendung der Phasenregel auf die Destillation des Harzes[1]). — Es wird der technische Prozeß der Gewinnung von Terpentinöl und Kolophonium durch Destillation des Fichtenharzes mit Wasserdampf vom Standpunkte der Theorie aus erörtert und es werden die experimentellen Daten für die Konstruktion der Kurven mitgeteilt. Es werden bestimmt die Dampfdrucke von reinem Terpentinöl zwischen 0 und 180°, die Sdpp. der homogenen Lsgg. von Harz in Terpentin bei verschiedenen Gehalten an ersterem, die Dampfdrucke von heterogenen Gemischen von Terpentinöl und Wasser zwischen 66 und 132°, die Sdpp. des Terpentinöls in Ggw. von Wasserdampf, die Sdpp. des Wassers in Ggw. von Terpentinöldampf, die Sdpp. eines heterogenen Gemisches von Wasser und von Terpentin (der Lsg. von Kolophonium in Terpentinöl) und die Sdpp. des Terpentins in Ggw. von Wasserdampf. Die theoretischen Resultate werden mit den Ergebnissen der Praxis verglichen und durch sie bestätigt. *Bdl.*

Wilder D. Bancroft. Kristallisation in binären Systemen[2]). — Die graphische Methode, die die Natur und den relativen Betrag der beiden Phasen angibt, wenn eine Schmelze aus zwei Komponenten fest wird und das Gleichgewicht erreicht, kann durch eine kleine Abänderung auch auf den Fall angewandt werden, daß die Schmelze sich langsam abkühlt und die Kristalle in dem Maße, wie sie sich bilden, entfernt werden. *Op.*

F. A. H. Schreinemakers und W. Middelberg. Gleichgewichte im System: Bernsteinsäurenitril-Silbernitrat-Wasser[3]). — Es sollte das Gleichgewicht in einem System untersucht werden, in welchem neben den Komponenten auch Verbb. zwischen ihnen als feste Phasen auftreten. Im Laufe der Untersuchung wurden als solche Verbb. ermittelt außer der schon bekannten $C_2H_4(CN)_2 . 4\,AgNO_3$ noch die Verbb. $C_2H_4(CN)_2 . 2\,AgNO_3$ und $C_2H_4(CN)_2AgNO_3$, sowie die ternären Verbb. $2\,C_2H_4(CN)_2 . AgNO_3 . H_2O$ und $4\,[2\,C_2H_4(CN)_2 . AgNO_3] . H_2O$. Es wurden zunächst bei verschiedenen Temperaturen die Gleichgewichte in den drei binären Systemen $AgNO_3$-Nitril, $AgNO_3$-Wasser und Nitril-Wasser untersucht. Es folgte die Feststellung der Quadrupel- und Quintupelpunkte in dem ternären System und die Aufnahmen der Isothermen bei Ggw. von drei Phasen. Als Phasen treten zwei Fll., die drei einfachen festen Körper und die fünf Verbb. zwischen ihnen auf. *Bdl.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 470—478. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 87—88. — [3]) Daselbst **43**, 305—353.

G. Tammann. Über die Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse [1]). — In Fällen, wo Trennung von Kristallen und Schmelze schwer ausführbar ist, läßt sich die Frage, ob eine chemische Verb. vorliegt und welche Zus. sie hat, mit Hilfe des Schmelzdiagramms entscheiden. An der Hand von Zeichnungen wird die Gestalt der Abkühlungskurven für Schmelzen verschied. Zus. diskutiert. Die erhaltenen Resultate werden an den Daten Kurnakows [2]) über Natrium- bzw. Kalium-Quecksilber-Verbb. erläutert. Die Schmelzkurve zeigt mit der entsprechenden Atomvolumenkurve von Maey [3]) gute Übereinstimmung der Knickpunkte. Es läßt sich auf die Existenz folgender chemischer Verbb. zwischen Natrium bzw. Kalium einerseits und Quecksilber andererseits schließen:



—	$NaHg_6$	$NaHg_3$	$NaHg_2$	$NaHg$	Na_3Hg
KHg_9	—	KHg_3	KHg_2	KHg	—

W. H.

W. Lash Miller und Frank B. Kenrick. Über die Identifizierung von basischen Salzen [4]). — In bekannter Weise behandelt Vf. die durch die Phasenregel gegebenen Mittel zwischen basischen Salzen als definierten Verbb. und Gemischen von Oxyden und Neutralsalzen oder von Oxyden und basischen Salzen zu unterscheiden. Experimentell wurde behandelt das basische Bleichlorid, für welches eine Verb. $PbCl_2 . 3 PbO$ festgestellt wurde, das Algarot, in dem die Verb. $2 SbCl_3 . 5 Sb_2O_3$ vorhanden zu sein scheint, und das basische Wismutnitrat, von welchem die Verbb. festgestellt wurden: $Bi_2O_3 . N_2O_5 . 2 H_2O$, $2 Bi_2O_3 . N_2O_5 . H_2O$ und $6 Bi_2O_3 . 9 N_2O_5 . 9 H_2O$, während alle übrigen Ndd. Mischungen sind. *Bdl.*

J. F. A. Pool. Umkehrbare Reaktion der festen Systeme $BaCO_3 + K_2CrO_4$ und $BaCrO_4 + K_2CO_3$ [5]). — Durch Druck findet sowohl in einem Gemisch aus festem Baryumchromat und Kaliumcarbonat wie in dem reciproken Gemisch eine Umwandlung statt, ohne daß indessen innerhalb eines Monats das Gleichgewicht erreicht wurde. *Bdl.*

J. H. van 't Hoff und G. Just. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXI. Die untere Temperaturgrenze der Bildung von Vanthoffit bei 46° [6]). — Künstlich dargestellter *Loeweït* enthielt 15 Proz. W., entsprach also der Formel $Mg_2Na_4(SO_4)_2 . 5 H_2O$. Er entsteht aus Astrakanit in Ggw. von Na_2SO_4 und NaCl zuerst bei 58 bis 59°. Die Bildung des *Vanthoffits*, $MgNa_6(SO_4)_4$, aus Astrakanit und Na_2SO_4 erfolgt dagegen, wenn gleichzeitig NaCl vorhanden ist, schon bei 48 bis 49°, wenn außerdem noch *Glaserit* dazutritt, bei 46°. Dies ist die niedrigste Temperatur, bei der Vanthoffit auftreten kann. Die obere Existenzgrenze für Astrakanit ist 59°. *Kpl.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXII. Die obere Existenzgrenze von Schönit, Magnesiumsulfathepta- und -hexa-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 303—313. — [2]) Daselbst **23**, 439; JB. f. 1899, S. 289. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **29**, 127; JB. f. 1899, S. 770. — [4]) J. phys. Chem. **7**, 259—268. — [5]) Pharm. Weekblad **40**, 605; Chem. Centr. **74**, II, 483. — [6]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 499—503.

hydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit bei Anwesenheit von Steinsalz[1]). — Die meist mit Hilfe des Tensimeters ermittelten „oberen Existenzgrenzen“ der genannten Mineralien sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Obere Existenzgrenzen:

Mineral:	Mit NaCl	Ohne NaCl	Produkt der Umwandlung:
Glaubersalz, $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ . .	18°	32,5°	Thenardit, Na_2SO_4
Schönit, $MgK_2(SO_4)_2 . 6 H_2O$ . .	26°	47,5°	Leonit, $K_2Mg(SO_4)_2 . 4 H_2O$
Reichhardtit, $MgSO_4 . 7 H_2O$ . .	31°	48°	Hexahydrat, $MgSO_4 . 6 H_2O$
Hexahydrat, $MgSO_4 . 6 H_2O$ . .	35,5°	67,5°	Kieserit, $MgSO_4 . H_2O$
Astrakanit, $MgNa_2(SO_4)_2 . 4 H_2O$	59°	71°	Loeweït, $Mg_2Na_4(SO_4)_4 . 5 H_2O$
Leonit, $MgK_2(SO_4)_2 . 4 H_2O$ . .	61,5°	89°	Langbeinit, $Mg_2K_2(SO_4)_3$
Kainit, $MgSO_4 . KCl . 3 H_2O$ . .	83°	85°	Hartsalz, $MgSO_4 . H_2O$, KCl

Kpl.

J. H. van 't Hoff und F. Farup. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXIII. Das Auftreten der Kalksalze Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit bei 25°[2]). — Bei 25° treten in den Salzlagern als Kalksalze wesentlich *Anhydrit* ($CaSO_4$), *Glauberit* ($CaSO_4 . Na_2SO_4$), *Syngenit* ($CaSO_4 . K_2SO_4 . H_2O$) und *Polyhalit* [$Ca_2MgK_2(SO_4)_4 . 2 H_2O$] auf. Um deren Existenzgebiet festzustellen, mußten die Lsgg. bestimmt werden, in deren Ggw. die Salze stabil sind. Z. T. war die Zus. dieser Lsgg. schon aus früheren Untersuchungen bekannt, z. T. ist sie, unter Benutzung vorhandener Daten, neu ermittelt worden. — Abgesehen vom Polyhalit waren zu berücksichtigen: 1. Systeme, in denen Anhydrit, Glauberit und Syngenit zusammen auftreten. 2. Systeme, in denen je zwei dieser drei Stoffe nebeneinander stabil sind. Die Polyhalitbildung kann überall erfolgen, wo Anhydrit, Syngenit und Magnesiumsulfat zusammentreffen. — Bei der Verdunstung des Meerwassers tritt der Kalk zuerst als Anhydrit auf (Anhydritregion), sodann als Polyhalit (Polyhalitregion) und schließlich wieder als Anhydrit (in der Carnallitregion). — Tachhydrit ($Mg_2CaCl_6 . 12 H_2O$) kann nicht Produkt der direkten Einengung sein. *Kpl.*

Emil Baur. Über die Bildungsverhältnisse von Orthoklas und Albit[3]). — Um angeben zu können, welche Mineralien aus einer bestimmten Schmelze beim Erstarren zur Abscheidung kommen, müßte man die Abhängigkeit der Existenzgrenzen der Mineralien von der Zus. der Schmelzen kennen; diese ließe sich durch Aufnahme der Erstarrungskurven aller vorkommenden Schmelzen finden. Die experimentelle Best. scheitert daran, daß die Schmelzen glasig erstarren. In Ggw. von W. ist jedoch die Herstellung von Quarz, Orthoklas und Albit gelungen. Wahrscheinlich bilden sich diese Mineralien auch in der Natur in wasserhaltigen Schmelzen. Durch W. wird nicht nur die Erstarrungstemperatur der Schmelzen erniedrigt, sondern es werden auch die Existenzgrenzen der Bodenkörper verschoben. Auf Grund

[1]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 678—684. — [2]) Daselbst, S. 1000—1010. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 567—576.

der Gleichgewichtslehre läßt sich für das System W.-SiO_2-$KAlO_2$ — unter Annahme von Orthoklasbildung — schematisch die Isotherme entwerfen, aus der sich das Auftreten der Mineralien Quarz und Orthoklas in Abhängigkeit von der Zus. der Lsg. ergibt. Die Fläche, die das Existenzgebiet des Orthoklas bei verschiedenen Temperaturen darstellt, läuft sicher bei niederen Temperaturen in eine Spitze aus. Es wurde nun versucht, die Begrenzung dieser Fläche für Orthoklas und Albit experimentell festzulegen. Zu diesem Zwecke wurden die Komponenten beider Mineralien (SiO_2 + AlOK bzw. AlO_2Na) mit W. zusammen in sehr wechselndem Verhältnis in einer Eisenbombe auf 520° erhitzt und die entstehenden Prodd. untersucht. Eine Rückverwandlung der gebildeten Mineralien beim Abkühlen findet nur im geringen Grade statt. Das allgemeine Ergebnis über die Beständigkeitsgrenzen bei 520° war, daß weder Orthoklas noch Albit aus ihren reinen Lsgg. zu erhalten waren, sondern nur aus Lsgg. mit einem Überschuß an Basen. Auch aus sehr alkalireichen Lsgg. kristallisiert noch Feldspat, das Existenzgebiet ist also ziemlich breit. — Der Vf. bespricht nun die Verhältnisse, die bei isothermer Einengung und bei Abkühlung in einem Magma eintreten, in dem Quarz und Feldspat entstehen kann, doch sind diese Ausführungen wesentlich mineralogischer Natur. *Kpl.*

J. H. L. Vogt. Die Theorie der Silikatschmelzlösungen [1]). — Vf. erbringt den experimentellen Nachweis, daß die physikalisch-chemische Lösungstheorie sich auf die Silikatschmelzlösungen — und damit auch auf die Eruptivmagmen — anwenden läßt. Speziell behandelt wird die Bildung von Ortho- und Metasilikaten, der Mineralien der Melilithreihe, Anorthit, Magnesiaglimmer, Spinell u. s. w. und weiterhin gezeigt, daß bei sehr schneller Abkühlung von Silikatschmelzlösungen in vielen Fällen labile Mischkristalle erhalten werden. Weiterhin wird die molekulare Schmelzpunktserniedrigung einerseits aus den tatsächlich beobachteten Schmelzpunktserniedrigungen berechnet und andererseits aus der van 't Hoffschen Formel. Die Übereinstimmung ist eine gute, wenn von den kleinstmöglichen Molekularformeln der betreffenden gelösten Mineralien ausgegangen wird. Vf. weist schließlich darauf hin, daß diese Untersuchungen in der Metallurgie sowie Petrographie Anwendung finden können. *L.*

Theodore William Richards. Notiz über die Anwendung der Phasenregel auf die Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold [2]). — Holborn und Day [3]) haben für den *Smp. des Goldes* (1064°) sehr konstante, für den des *Silbers* sehr wechselnde Werte gefunden. Für *Kupfer* ergaben sich zwei Smpp.: 1065° in Luft, 1084° unter Luftausschluß. Nach der Phasenregel ist dieser Befund so zu deuten, daß der Smp. des Goldes ein invarianter Punkt ist, bei dem eine Komponente in drei Phasen auftritt. Silber dagegen löst Sauerstoff auf — es tritt deswegen, wenn dieser nicht sehr sorgfältig ausgeschlossen wird, eine zweite Komponente auf, und man erhält so ein univariantes System, solange die Sauerstoffkonz. im Silber nicht bestimmt ist. War O *voll-*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 852—856. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 617—620. — [3]) Ann. Phys. [4] **2**, 523; [4] **4**, 99.

ständig ausgeschlossen, so wurde auch ein konst. Smp. (961,8°) gefunden. — Kupfer nimmt in der Atmosphäre Sauerstoff auf unter Bildung von Kuprooxyd, das sich bis zu einem bestimmten Betrage (2,16 Proz.) im geschmolzenen Kupfer löst. Ist das letztere an Cu_2O gesättigt, so tritt die neue flüssige Phase Cu_2O auf und man hat dann bei zwei Komponenten (Cu bis O) vier Phasen: festes Cu, fl. Cu gesättigt an Cu_2O, fl. Cu_2O, Dampf, also einen invarianten Punkt, daher einen sehr konst. Smp. auch bei Luftzutritt. Bei Luftausschluß hat man nur eine Komponente und deswegen gleichfalls einen neuen konstanten Smp., der aber schwieriger zu realisieren ist, als der erste. Aus der Schmelzpunktserniedrigung des Cu durch Cu_2O läßt sich nach bekannter Formel die *latente Schmelzwärme des Kupfers* zu 8,0 Kilojoule pro Grammatomgewicht (30 cal. pro g) berechnen. J. W. Richards[1]) fand experimentell allerdings 43 cal. pro g. *Kpl.*

R. Hollmann. Physikalisches und natürliches Gleichgewicht zwischen den Modifikationen des Acetaldehyds. I[2]). — *Acetaldehyd, Paraldehyd*, $[(CH_3.CHO)_3]$, sowie ihre Gemische bleiben in Abwesenheit eines Katalysators praktisch lange Zeit unverändert, während durch Katalysatoren eine sehr schnell verlaufende reversible Umwandlung zwischen den beiden Aldehydformen veranlaßt wird, die zu einem Gleichgewichte führt. Die in Ggw. eines Katalysators realisierbaren Zustände werden als *„natürliche“*, alle anderen als *„physikalische“ Gleichgewichte* bezeichnet; sie sind dadurch unterschieden, daß bei den natürlichen Gleichgewichten das Konzentrationsverhältnis beider Modifikationen gegeben, bei den physikalischen Gleichgewichten aber willkürlich ist. — Es wurde zunächst die *Smp.-Kurve* der Gemische von *Acetaldehyd* und *Paraldehyd* festgestellt; der eine Zweig (feste Phase: Paraldehyd) verläuft vom Smp. des letzteren (12,55°) bei Acetaldehydzusatz zuerst geradlinig (bis 27 Mol.-Proz. Acetaldehyd) und krümmt sich sodann immer stärker, bis er den eutektischen Punkt bei 1,4 Mol.-Proz. Acetaldehyd und — 119,9° erreicht; der andere Zweig (feste Phase: Acetaldehyd) geht vom eutektischen Punkt bis zum Smp. des Acetaldehyds (— 118,45°). Der natürliche Smp. des Gemisches liegt bei + 6,75° mit einem Gehalt von 88,3 Mol.-Proz. Paraldehyd. — Die *Siedepunktskurve* der Gemische erstreckt sich — konvex nach unten — vom $Sdp._{756}$: 20,8° des Acetaldehyds bis zum $Sdp._{756}$. 123,7° des Paraldehyds. Der natürliche $Sdp._{761}$ ist 41,6°; hier enthält das fl. Gemisch 53,4 Mol.-Proz. Paraldehyd. Es wurde auch die Zus. des aus den siedenden Gemischen entweichenden Dampfes bestimmt, der natürlich stets relativ viel reicher an Acetaldehyd ist als die Fl. Bei natürlichen Sdp. enthält der Dampf 1,5 Mol.-Proz. Paraldehyd. — Die Best. der *kritischen Punkte der Aldehydgemische* bereitete deswegen einige Schwierigkeiten, weil bei höheren Temperaturen die reversible Umwandlung auch ohne Katalysator mit merklicher Geschwindigkeit stattfindet. Die kritische Temperatur des reinen Acetaldehyds ist 188°, die des Paraldehyds 290°, der natürliche kritische Punkt (11 Mol.-Proz. Paraldehyd) liegt bei 218°. Besonders rasch erfolgte die reversible Umwandlung in gas-

[1]) J. Frankl. Inst. Mai 1897. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 129—159.

förmigen Systemen. Beim natürlichen Gleichgewicht nimmt mit steigender Temperatur im Dampf die Polymerisation, d. h. die relative Menge von Paraldehyd zu. — Die erhaltenen Kurven werden zu einem vollständigen Temperatur-Konzentrationsdiagramm des Systemes Acetaldehyd-Paraldehyd zusammengestellt, in dem fünf Existenzgebiete verschiedener Phasenkomplexe auftreten; in dieses Diagramm wird die natürliche Gleichgewichtskurve eingetragen, die vom natürlichen Smp. über den Sdp. bis zum natürlichen kritischen Punkt verläuft. Als eigentliche Grenzkurven sind nur die Kurven der kritischen Temperaturen und der Smpp., nicht aber die der Sdpp. zu betrachten. — Zum Schluß sind einige Bemerkungen über *Metaldehyd* angefügt. *Kpl.*

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkung.

Svante Arrhenius. Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine[1]). — Die Wirksamkeit der Antitoxine läßt sich durch Reagensglasversuche bestimmen. Durch gewisse Toxine wird der Austritt von Farbstoff aus Blutkörperchen herbeigeführt. Antitoxine schwächen diese Einwirkung der Toxine. Es ist somit möglich, colorimetrisch ihre Wirksamkeit zu ermitteln. Den Toxinen ähnlich wirken Basen. Salze verstärken die hämolytische Wirkung der Basen. Quantitativ entspricht die Einw. der Antitoxine auf Toxine etwa der Einw. einer schwachen Säure auf eine schwache Base. Es wird nicht durch eine bestimmte Menge Antitoxin das Toxin völlig gebunden, sondern es ist hierfür ein großer Überschuß an Antitoxin erforderlich. Es herrscht ein Gleichgewicht, aus dem hervorgeht, daß gleiche Moll. Toxin und Antitoxin sich binden. Die Einw. beider erfolgt nicht momentan. Nach der Geschwindigkeit dieses Vorganges müßte man schließen, daß auf ein Mol. Toxin mehrere Moll. Antitoxin kommen. Dieser Schluß ist aber, wie alle Schlüsse aus Reaktionsgeschwindigkeiten, weniger sicher, als der aus dem Gleichgewicht. Beim Lagern geht das Toxin der Hämolyse in einen ungiftigen Körper über, dessen Ggw. nur dadurch erkannt wird, daß durch ihn Antitoxin sehr fest gebunden wird. *Bdl.*

Svante Arrhenius. Zur physikalischen Chhemie der Agglutinine[2]). — Eisenberg und Volk[3]) haben messende Versuche über die Wirkung von Serum auf Bakterien angestellt. Die Bakterien werden durch Zusatz von bestimmtem Serum gefällt und sammeln sich am Boden; die vollständige Fällung der Bakterien tritt erst ein, wenn das Agglutinin, die fällende Substanz, im großen Überschuß vorhanden ist. Nachdem sich die Bakterien abgesetzt haben, wird die überstehende, das überschüssige Agglutinin enthaltende Fl. auf ihr Verhalten gegen Bakterien nach mehrfachen Verdünnungen geprüft und es wird dadurch eine relative Gehaltsbestimmung der Lsgg. an Agglutinin vorgenommen. Aus

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 44, 7—62. — [2]) Daselbst 46, 415—426. — [3]) Zeitschr. f. Hygiene 40, 155—195.

den Versuchen von Eisenberg und Volk läßt sich nun berechnen, daß, wenn man die in willkürlichen Einheiten ausgedrückten Konzz. des freien Agglutinins mit B, die des gebundenen Agglutinins mit C bezeichnet, die Beziehung gilt $C = const.\ B^{2/3}$. Dieser Befund läßt sich dahin deuten, daß die Wirksamkeit der Agglutinine im Bakterienleibe erfolgt. Es erfolgt eine Verteilung des Agglutinins zwischen freier Fl. und Bakterien so, wie wenn die Anzahl der Agglutininteile in der freien Agglutininmolekel zu der Zahl der durch den Bakterieninhalt gebundenen Mol. das Verhältnis 2:3 besäße. Es beruht also die besondere Art der Wirkung der Agglutinine auf einem Gleichgewicht und nicht darauf, daß verschiedene Agglutinine mit verschiedener Affinität zum Bakterieninhalt nebeneinander in dem Serum vorhanden sind. *Bdl.*

Harry Medforth Dawson. Die relativen Affinitäten mehrbasischer Säuren [1]). — Aus Literaturangaben werden die Dissoziationsgrade für das erste und für das zweite Wasserstoffatom in 0,25 molekülnormaler Lsg. der folgenden Säuren berechnet:

	Weinsäure	Äpfelsäure	Bernsteinsäure	Citronensäure
α	0,0623	0,0397	0,0163	0,0573
α_1	0,00087	0,00022	0,00005	0,00060

α_1 bezieht sich auf die Wasserstoffdissoziation der sauren Salze. In den Lsgg. der freien Säure wird die Abspaltung des zweiten Wasserstoffatoms wegen der großen Menge der Wasserstoffionen von der Abspaltung des ersten H-Ions noch viel kleiner werden, so daß praktisch die freien Säuren wie einbasische Säuren fungieren. *Bdl.*

Ivar Juel Moltkehausen. Ein Experiment über die elektrolytische Bestimmung der Basizität von Säuren [2]). — Vf. findet durch Leitfähigkeitsmessungen, daß ein Ammoniumdimetaphosphat in einer Lsg. existiert, und daß Fleitmanns Metaphosphorsäure zweibasisch ist. *H. D.*

James Walker. Die Bestimmung der Acidität durch die polarimetrische Methode [3]). — Vf. hat die Verteilung einer Base zwischen einer aktiven und inaktiven Säure polarimetrisch mittels eines Polarisationsapparates nach Landolt-Lippich gemessen. Bei der Verteilung von NaOH zwischen äquivalenten Mengen l-Mandelsäure und Essigsäure findet er nach der polarimetrischen Methode den Wert 0,206, während sich nach der theoretischen Berechnung — der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten — die Zahl 0,207 ergibt. Bei Mandel- und Malonsäure sind die erhaltenen Werte 0,531 bzw. 0,515. Aus den erhaltenen Werten kann man die Acidität der beiden inaktiven Säuren bestimmen und erhält so 0,110, während man direkt aus den Dissoziationskonstanten den Wert 0,106 bekommt. Bei der Weinsäure liegen die Verhältnisse komplizierter, da hier die Dissoziation für das

[1]) Chem. Soc. J. **83**, 725—728. — [2]) Trans. Amer. Electr. Soc. **4**, 39—45. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 30—36.

zweite H-Atom, die bei der Malonsäure sehr gering ist und daher vernachlässigt werden kann, noch recht beträchtlich ist. Bei der Verteilung zwischen Chloressigsäure und Weinsäure erhält man nach der optischen Methode 0,87, während der theoretische Wert 0,79 ist. Bei der Verteilung zwischen Weinsäure und Malonsäure ergeben sich die Zahlen 0,80 bzw. 0,78. Sättigt man bei diesen beiden Säuren die erste Carboxylgruppe ab und bestimmt dann die Verteilung für die zweite Carboxylgruppe, so findet man die Werte 0,196 bzw. 0,130. In Anbetracht des Umstandes, daß die zweite Dissoziationskonstante der Malonsäure durch Extrapolation gefunden wurde, ist die Übereinstimmung eine genügende. *Op.*

James Walker und John K. Wood. Hydrolyse von salzsaurem Harnstoff [1]). — Die Bestimmung erfolgte durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker und der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Ggw. von salzsaurem Harnstoff, wobei zur Elimination der durch die Unvollständigkeit der elektrolytischen Dissoziation bedingten Fehler die Lsgg. verglichen wurden mit solchen, die die gleichen Mengen Salzsäure und Chlornatrium enthielten wie die Harnstofflsg. hydrolysiertes und nicht hydrolysiertes Salz. Die aus der Inversion und der Verseifung erhaltenen Zahlen waren identisch. Zwischen 25 und 40° hatte die Temperatur keinen Einfluß auf die Hydrolyse. Der Einfluß der Verdünnung entspricht der Theorie. Zusatz von Chlornatrium verringert die Hydrolyse sehr wenig. Die Dissoziationskonstante des Harnstoffs bei 25° ergab sich zu $1,5.10^{-14}$. *Bdl.*

John Kerfoot Wood. Die Affinität einiger schwacher Basen [2]). — Die Stärke der Basen wurde in der gleichen Weise wie in vorstehender Arbeit durch Messung der Hydrolyse bestimmt. Die Resultate ergeben sich aus folgender Tabelle. *K* bedeutet die Dissoziationskonstanten:

Base	Hydrolyse in 0,1 n-Lsg. %	*K* bei 40°	Base	Hydrolyse in 0,1 n-Lsg. %	*K* bei 40°
Kreatinin	8,9	$3,57 . 10^{-11}$	6-Aminokaffeïn .	55,0	$0,047 . 10^{-11}$
Acetoguanamin .	9,8	$2,96 . 10^{-11}$	Theobromin . .	73,0	$0,016 . 10^{-11}$
Semicarbazid . .	10,4	$2,61 . 10^{-11}$	Dimethylpyron .	85,0	$0,0065 . 10^{-11}$
Glycocyamin . . .	11,0	$2,32 . 10^{-11}$	Xanthin	88,5	$0,0046 . 10^{-11}$
Kreatin	12,3	$1,81 . 10^{-11}$	Acetanilid . . .	88,9	$0,44 . 10^{-13}$
Guanin	17,9	$0,807 . 10^{-11}$	Kaffeïn	89,7	$0,40 . 10^{-13}$
Acetonsemicarbazon	26,9	$0,318 . 10^{-11}$	Harnstoff . . .	90,4	$0,37 . 10^{-13}$
			Acetamid . . .	91,3	$0,33 . 18^{-13}$
Acetoxim	34,3	$0,175 . 10^{-11}$	Nitroguanidin .	94,0	$0,21 . 10^{-13}$

Nach der Konstitution sollte man schließen, daß die Reihenfolge der Basizität sein müßte: Guanin, 6-Aminokaffeïn, Kaffeïn, Theobromin und

[1]) Chem. Soc. J. **83**, 484—491. — [2]) Daselbst, S. 568—578.

Xanthin, während in Wirklichkeit Kaffeïn am Ende der Reihe steht, also die geringste Basizität besitzt. Biuret hat gar keine basischen Eigenschaften. *Bdl.*

Heinrich Goldschmidt und Viktor Scholz. Über Verseifungsgeschwindigkeit und Affinitätsgröße des Malonsäurediäthylesters [1]. — Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester wurde gemessen und aus den Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf die Affinitätsgröße berechnet. Traten keine Abweichungen auf, so war die Affinitätsgröße gleich Null, d. h. der Ester zeigte in wässeriger Lösung keine sauren Eigenschaften. Da die Malonsäure eine zweibasische Säure ist, so muß die Verseifung in zwei Stufen verlaufen, indem zuerst ein Estersalz und dann das Malonat gebildet wird. Da die erste Reaktion ungefähr 100 mal so schnell verläuft als die zweite, kann man ihren Reaktionsverlauf gerade so untersuchen wie die Verseifung eines Esters einer einbasischen Säure. Die Verseifungsgeschwindigkeit wurde bei 25° bestimmt, und es ergaben sich keine Abweichungen von dem Verlaufe einer bimolekularen Reaktion. Der Malonsäureester kann also in wässeriger Lsg. keine merklich sauren Eigenschaften besitzen, da sonst ein Teil der Natronlauge durch den Ester neutralisiert worden wäre und die Ergebnisse von den unter der Annahme, daß das nicht geschieht, berechneten hätten abweichen müssen. Die dem widersprechenden Leitfähigkeitsmessungen von Vorländer [2] sind unrichtig; Leitfähigkeiten sehr schwacher Elektrolyte sind nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln zu bestimmen, was oft übersehen wird und zu Fehlern führt. *Hz.*

Albert Colson. Die Verdrängung der Schwefelsäure in den Alkalibisulfaten durch Wasser [3]. — Die Temperatur, bei der die Verdünnung eines Körpers sich ohne Wärmeänderung vollzieht (der tote Punkt der Verdünnung), erlaubt festzustellen, ob ein Wasserzusatz zu einem gelösten Salz chemische Veränderungen hervorruft. Vf. hat in dieser Richtung Lsgg. von Na_2SO_4 in H_2SO_4 (142 g in 1 l 98 %iger) sowie von $KHSO_4$ (1 Tl. in 4 Tln. Wasser) untersucht. Der tote Punkt der ersten Lsg. liegt zwischen 16 und 17° und fällt beim Verdünnen mit dem gleichen Vol. Wasser auf 8°, der der zweiten Lsg. fällt von 14° auf — 2°. Hieraus schließt Vf., daß die chemische Zusammensetzung der Bisulfate sich mit der Verdünnung ändert und zwar nimmt er eine Zersetzung an nach der Gleichung: $2NaHSO_4 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4$. Ein Beweis für diese Anschauung liegt darin, daß eine Lsg. von kristallisiertem $KHSO_4$ in bezug auf die Verdünnung sich genau wie ein Gemisch von Na_2SO_4 und H_2SO_4 verhält und eine Bisulfatlsg. beim Abkühlen einen Niederschlag von neutralem Sulfat liefert, der mit dem Sinken der Temperatur größer wird. Als eine Anwendung dieser Tatsache ergibt sich die Möglichkeit, aus einem Bisulfat durch Wasserzusatz die Säure frei und für industrielle Zwecke nutzbar zu machen. *Op.*

A. Fedorow. Kryoskopische Untersuchungen über Oxalsäurelösungen in Gegenwart von Neutralsalzen [4]. — Die Gefrierpunkts-

---

[1] Ber. **36**, 1333—1341. — [2] Daselbst, S. 268. — [3] Compt. rend. **136**, 366—368; vgl. diesen JB. S. 83. — [4] J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 643—644.

erniedrigung wurde bei $^1/_2$ bis $^1/_{32}$ äquivalenten Lsgg. von Oxalsäure und Oxalsäure + NH_4Cl oder $NaCl$ bestimmt. Oxalsäure + NH_4Cl zeigte die berechneten Werte, während die für Oxalsäure + $NaCl$ erhaltenen Werte sich als zu klein erwiesen, was von der Bildung saurer oder komplexer Salze herrührt. *Kpn.*

A. Fedorow. Die Leitfähigkeit von Oxalsäurelösungen in Gegenwart von Neutralsalzen[1]). — Aus den angegebenen Tabellen ersieht man, daß die Leitfähigkeit der Oxalsäure durch Anwesenheit von NH_4Cl von 12,5 bis 20 Proz. vergrößert wird, dagegen durch oxalsaures Ammonium bis zu 45 Proz. ihres Wertes verkleinert wird. *Kpn.*

V. Rothmund und K. Drucker. Über die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure[2]). — Bekanntlich gehorchen die starken Elektrolyte nicht der Ostwaldschen Formel. Nernst[3]) hat eine Gleichung aufgestellt, die der gegenseitigen Wechselwirkung der Ionen aufeinander Rechnung trägt. Diese Gleichung zu prüfen, ist Zweck der Arbeit, der aber nicht erreicht wurde; wohl aber gelang es den Vff., das Massenwirkungsgesetz an der Pikrinsäure zu bestätigen. Um die Änderungen der Ionenbeweglichkeiten, die die aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Dissoziationsgrade unsicher machen, zu eliminieren, benutzen Vff. eine Methode, die auf der Verteilung von Pikrinsäure zwischen Bzl. und W. beruht. Diese Lösungsmittel, die sich nicht mischen und von denen das Bzl. keine dissoziierende Kraft hat, verteilen unter sich nur die undissoziierten Moll. und man kann demnach durch die Bestimmung der Verteilung in ihrer Abhängigkeit von der Konz. im W. die Dissoziationsgrade berechnen. Nennt man Z die Konz. in Bzl., C diejenige in W., so ist die Kurve, deren Abscisse $\log C$ und deren Ordinate $\log C/Z$ ist, im Gegensatz zu den Messungen von Kurilow eine Gerade. Vff. bestimmten eine sehr große Anzahl von Verteilungszahlen, und gelangten zu einer Massenwirkungskonstanten, die innerhalb des der Untersuchung unterworfenen Gebietes von 0,002 bis 0,03 Normalität aufwärts weder einen regelmäßigen Gang zeigt, noch mehr schwankt, als nach der Größe der Versuchsfehler erwartet werden darf. Die Verteilungskonstante der undissoziierten Moll. ergab sich zu 0,0281 bei 18°, die Gleichgewichtskonstante zu 0,0164. Vff. machten ferner Gefrierpunktsmessungen mit dem Apparat von Hausrath[4]); die so gewonnenen Dissoziations*grade* weichen nicht sehr stark von den Dissoziationsgraden ab, die Vff. aus der Verteilungsmethode berechnet haben, wohl aber die Dissoziations*konstanten*. Noch mehr ist letzteres der Fall bei den aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Zahlen. Setzt man aber bei diesen für die Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions 338 statt der von Kohlrausch angegebenen Zahl 352, so gelangt man selbst bei den starken Säuren HJO_3, H_3PO_4, HJO_4 und $HBrO_3$ zu Dissoziationskonstanten, die innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes eine gute Konstanz aufweisen. *H. D.*

R. Abegg. Über die Stabilität von Salzen mit oxydationsfähigen Kationen und Anionen[5]). — Wie nach Nernst Silberjodid nicht leicht

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 651—652. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 827—852. — [3]) Daselbst **38**, 487. — [4]) Ann. Phys. [4] **9**, 522. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 569—572.

löslich sein kann, weil die Tendenz der Silberionen, ihre Ladungen abzugeben, bei großer Konzentration die Jodionen zwingen würde, auch ihrerseits in ungeladene Atome überzugehen, kann man auch ableiten, daß gewisse Salze aus einem reduzierbaren Kation und einem oxydierbaren Anion, oder umgekehrt, nicht existieren können, weil sonst die Rk. zwischen ihnen eintreten müßte. So können nicht existieren Ferrisulfid, Ferropermanganat, Silberarsenit. In anderen Fällen sind die Konzentrationen, in denen die höhere Oxydationsstufe neben der niederen im Gleichgewicht besteht, noch meßbar, z. B. beim Cuprijodid, das von selbst zwar zum größten Teil, aber doch nicht vollständig in Cuprojodid und Jod zerfällt. *Bdl.*

A. Jouniaux. Über die Reduktion einiger Metallhaloide mittels Wasserstoff; der Einfluß des Druckes [1]). — Erhitzt man Metallhaloide in einer Wasserstoffatmosphäre, so findet Reduktion bis zu einem Gleichgewichtszustande statt, in dem Wasserstoff, Metall, Salz und Halogenwasserstoff nebeneinander existieren. Durch Druck verschiebt sich das Gleichgewicht, und zwar ist die Menge des gebildeten Halogenwasserstoffs um so größer, je geringer der Anfangsdruck des Wasserstoffs war. Zur Untersuchung kamen die Haloide des Silbers und des Bleies. Beim Silberchlorid und -bromid stimmten die berechneten und beobachteten Werte des Gleichgewichtes überein; Silberjodid dagegen wurde nicht reduziert, ebensowenig Bleijodid. Beim Bleichlorid und -bromid sind die Drucke des Halogenwasserstoffs so gering, daß sie nicht zu quantitativen Versuchen benutzt werden können. *Hz.*

L. Pisarschewski. Aus dem Gebiet des chemischen Gleichgewichts. Vorläufige Mitteilung [2]). — Vf. untersuchte das Gleichgewicht im System $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ und Ag_2SO_4. Vollständiges Gleichgewicht tritt nach 168 Stunden ein, wobei die anfänglich bedeutende Reaktionsgeschwindigkeit nach 50 Stunden stark fällt. Die Gleichgewichtskonstante der Rk. $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist bei 25° gleich 0,007 92 bei Mischung von Ag_2SO_4- und $FeSO_4$-Lsgg. Dieselbe K bei der umgekehrten Rk. der Einw. von $Fe_2(SO_4)_3$-Lsgg. auf pulverförmiges Ag zu erhalten ist noch nicht gelungen, K ist 0,00363, also bedeutend kleiner, doch wurde für Cementsilber $K = 0{,}005$ erhalten. Wird n-Na_2SO_4-Lsg. zum Auflösen der Sulfate verwendet, so ist $K = 0{,}003\,26$, der kleinere Wert ist durch Zurückdrängung der Dissoziation zu erklären. Die Wärmetönung der Rk. wurde zu + 8683 cal. und die Abnahme der freien Energie zu + 2870 cal., in Glaubersalzlsgg. zu + 3397 cal. ermittelt. Aus der Formel von van 't Hoff wird $K = 1$ bei — 48,7° berechnet. K kann nur unterhalb 35° erhalten werden, da bei höherer Temperatur Eisenoxydsalz ausfällt. Vf. behält sich vor, den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die von Bredig und Knüpfer [3]) untersuchte Rk. zwischen TlCl und KSNS zu ermitteln und die Rk. $K_2SO_4 + PtCrO_4 = PtSO_4 + K_2CrO_4$ zu untersuchen. *Kpn.*

---

[1]) Compt. rend. **136**, 1003—1005. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1204—1215. — [3]) Daselbst **26**, 255; JB. f. 1898, S. 168.

Reaktionsgeschwindigkeiten. Katalyse.

A. Quartaroli. Über die Geschwindigkeit mehrphasischer Reaktionen [1]). — Zuerst werden die Differentialgleichungen entwickelt, wenn eine mono- oder bimolekulare Reaktion unter Bildung von Zwischenprodukten verläuft. In bezug hierauf ist die Verseifung des Oxalsäuremethylesters untersucht worden: $CH_3COO.COOCH_3 + NH_4OH = COONH_4.COOCH_3 + CH_3OH$; $COONH_4.COOCH_3 + NH_4OH = COONH_4.COONH_4 + CH_3OH$. Aus dem großen Tatsachenmateriale zieht der Vf. den Schluß, daß man aus den Abweichungen von den gewöhnlich geltenden Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Bildung von Zwischenprodukten schließen kann. *Hz.*

G. Bredig. Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung [2]). — Die Katalyse unterscheidet sich von der Auslösung einer Reaktion durch Keimwirkung dadurch, daß die Wirkung eines Katalysators seiner Menge proportional ist. Darauf werden die Tatsachen der negativen Katalyse, der Antikatalysatoren, die analog den Antitoxinen die Katalysatorenwirkung aufheben, der Autokatalyse, der gleichzeitigen Wirkung mehrerer Katalysatoren, sowie die wichtigsten Lehren über die chemische Reaktionsgeschwindigkeit behandelt. Das Gleichgewicht wird durch einen Katalysator nicht geändert, wohl aber kann die Ordnung des Reaktionsverlaufes eine andere werden. Die Wirkung der Enzyme ist von der der anorganischen Katalysatoren nicht wesentlich verschieden. Wenn sich die Gleichungen der chemischen Dynamik nicht immer unmittelbar auf die Enzymwirkung übertragen lassen, so liegt das daran, daß hier kleine Änderungen des Mediums oft von größter Bedeutung sind. Enzyme können nicht nur Spaltungen, sondern auch Synthesen bewirken, und ihre Ähnlichkeit mit gewöhnlichen Katalysatoren tritt besonders beim Vergleich mit einer colloidalen Platinlösung hervor. Daß durch Enzyme — ebenso wie auch bei einigen Katalysatoren — öfters eine Verschiebung des Gleichgewichtes eintritt, hat wohl seinen Grund darin, daß der Katalysator durch die Reaktion physikalisch oder chemisch verändert wird. Bei einer großen Zahl von Enzymwirkungen hat die Theorie der Zwischenreaktionen die größte Wahrscheinlichkeit. *Hz.*

L. J. Simon. Die Katalyse [3]). — Nach einem kurzen historischen Rückblick führt der Vf. im Anschluß an Ostwald folgende Einteilung der Katalyse in fünf Gruppen aus: 1. Erscheinungen, die der Auslösung einer Übersättigung entsprechen. 2. Katalyse durch Wasser. 3. Irreversible und reversible Katalyse im homogenen System. 4. Heterogene Katalyse. 5. Katalyse durch Colloide. Für diese fünf Gruppen werden Beispiele gebracht, und es wird das Wesen der Katalyse behandelt. Sehr häufig wird der Katalysator im Verlaufe der Reaktion verändert: er „altert“. Von dem Mechanismus der Katalyse handeln die Be-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 33, I, 497—507. — [2]) Ergebnisse d. Physiol. 1902, I, S. 134—212; Ref. Chem. Centr. 1903, I, S. 123—124. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 29, 1—20.

sprechungen über die Theorien der Oberflächenverdichtung, die elektrolytische Theorie nach Armstrong und die Theorie der Zwischenreaktionen. Sodann werden die von Bredig beobachteten Erscheinungen der Katalyse mit colloidalen Metallen ausgeführt, die den natürlichen Katalysatoren, den Fermenten, in vielfacher Weise entsprechen. Ein Ferment ist ein Eiweißkörper mit einem bestimmten Gehalt an mineralischer Substanz, die das Coferment genannt wird und bezüglich der katalytischen Wirkung die Hauptrolle spielt. Die verschiedenen Reaktionen im Organismus werden durch die Anwesenheit verschiedener Fermente bedingt. *Hz.*

G. Bodländer. Technische Bedeutung der Katalyse [1]). — Nicht alle Fälle, bei denen die Geschwindigkeit durch einen an der Reaktion nicht direkt beteiligten Stoff beschleunigt wird, sind Katalysen. Solche Zusätze, durch welche die Energie eines Prozesses erhöht oder die Beschaffenheit des Lösungsmittels verändert wird, können nicht als Katalysatoren bezeichnet werden, sondern nur solche, die den inneren Widerstand verringern. Eine Anwendung der Katalyse in der Technik ist unnötig bei Reaktionen zwischen anorganischen Elektrolyten, bei denen keine Oxydationen und Reduktionen stattfinden; ebenso sind Katalysatoren bei Reaktionen, wo stark wirkende Agenzien (konzentrierte Säuren, geschmolzene Alkalien) oder hohe Temperaturen verwendet werden können, nur von geringer Bedeutung. Als technische Prozesse mit Katalyse werden zuerst die Gärungen erwähnt; sodann kommen als Katalysatoren in Betracht $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen, Kohle, Kupfer, Eisen, Metalloxyde, Metallsalze u. s. w. Die katalytisch beschleunigten Vorgänge können Oxydationen, Reduktionen, Substitutionen oder Abspaltungen sein. *Hz.*

W. Roth. Katalyse und Katatypie [2]). — Beschreibung verschiedener in der Technik oder im Organismus wichtiger Katalysen. Als eine der neuesten und interessantesten Katalysen wird die Katatypie von Ostwald und Gros erwähnt, die katalytische Prozesse auf die Photographie anwenden. *Hz.*

Alexander Titoff. Beiträge zur Kenntnis der negativen Katalyse im homogenen System [3]). — Es wurde bei der Oxydation von Natriumsulfit ein Fall von ausgesprochener negativer Katalyse im homogenen Systeme zum ersten Male gemessen. Bei Abwesenheit von Katalysatoren erfolgt die Oxydation sehr langsam; sie stellt eine Reaktion erster Ordnung vor und ist in weiten Grenzen von der Sauerstoffkonzentration unabhängig. Viele Salze, besonders die der Schwermetalle, wirken beschleunigend. Besonders stark wirkt Kupfersulfat, dessen Menge der Beschleunigung angenähert proportional ist. Verzögernd wirkten Mannit und besonders Zinntetrachlorid. Die Kupfer- und Zinnkatalyse beeinflussen sich gegenseitig; die Beziehungen zwischen den Wirkungen der beiden Katalysatoren sowie der Einfluß der Zusatz-, Zeit- und Reihenfolge sind untersucht worden. Alkalien und Stickstoffverbindungen wirken ver-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 732. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. **16**, 151—156; Ref. Chem. Centr. 1903, I, S. 1398. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 641—683.

zögernd. Kleine Wasserstoffionenkonzentrationen beschleunigen die Reaktion, größere Ionenkonzentrationen wirken dagegen verzögernd. *Hz.*

Viktor Henri und Larguier des Bancels. Über den Mechanismus katalytischer Einwirkungen [1]). — Man kann unterscheiden, ob ein Vorgang nur durch einen oder durch mehrere Katalysatoren hervorgerufen wird, und ob er eine reine Katalyse ist oder eine mittelbare, d. h. eine solche, die über Zwischenstufen führt. Um eine reine Katalyse zu erkennen, muß man zwei Reaktionen durch denselben Katalysator einmal getrennt und einmal zusammen messen; ist im letzteren Falle die katalytische Wirkung die Summe der beiden Einzelkatalysen, so liegt eine reine Katalyse vor, sonst tritt eine Geschwindigkeitsverminderung auf. Ob eine mittelbare Katalyse vorliegt, kann man auch noch durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Einflusses der Konzentration des umgewandelten Körpers erkennen. *Hz.*

F. Riedel. Zwischenreaktionen [2]). — Die Theorie der Zwischenreaktionen zur Erklärung der katalytischen Beschleunigung ist unhaltbar, da die angenommenen Zwischenreaktionen einem periodischen Vorgange entsprechen würden, bei dem Arbeit ohne Energiezufuhr geleistet würde. Die Annahme von Zwischenreaktionen muß also auch zur Erklärung des Bleikammerprozesses aufgegeben werden. *Hz.*

G. Bredig und F. Haber. Herrn F. Riedels Einwand gegen die Zwischenreaktionen [3]). — Der Riedelsche Einwand [4]) gegen die Annahme von Zwischenreaktionen zur Erklärung katalytischer Beschleunigungen ist deswegen unhaltbar, weil nicht der ganze Reaktionsvorgang einen isothermen Kreisprozeß vorstellt, sondern nur der Katalysator eine Verwandlung erfährt, die reversibel ist. Die Thermodynamik sieht die Möglichkeit partieller Kreisprozesse vor. *Hz.*

A. Skrabal. Zwischenreaktionen [5]). — Die Ausführungen von Riedel [6]) über die Zwischenreaktionen sind unrichtig. *Hz.*

Edgar Philipp Perman. Der Einfluß kleiner Wassermengen auf das Zustandekommen chemischer Reaktionen [7]). — Sehr viele Reaktionen zwischen Salzen verlaufen viel langsamer im ganz trockenen Zustande als bei Gegenwart von geringen Wassermengen. Bringt man ganz trockenes $PbCl_2$ und KJ zusammen, so beobachtet man nach 48 Stunden noch keine Färbung; nach 8 Tagen beginnt eine geringe Gelbfärbung die Bildung von PbJ_2 anzuzeigen. Die Gelbfärbung wird dagegen momentan sichtbar, wenn man zu 2 g der Ausgangsmaterialien 0,5 mg Wasser fügt. Ähnlich verhalten sich andere Blei- und Quecksilbersalze mit Jodkalium. *Hz.*

J. W. Mellor. Geschichte des Wasserproblems. (Fulhames Theorie der Katalyse) [8]). — Während in den meisten Lehrbüchern die Oxydation nur als Zufuhr von Sauerstoff angegeben wird, wissen wir durch Untersuchungen von Dixon (1880) und M. Traube (1882), daß zu Oxy-

[1]) Compt. rend. des séances de la Sociéte de Biologie 55, 864; Ref. Chem. Centr. 1903, II, S. 1103. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 492—494. — [3]) Daselbst, S. 557—558. — [4]) Siehe vorstehendes Referat. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 621—622. — [6]) Siehe das vorstehende Referat. — [7]) Chem. News 88, 197. — [8]) J. phys. Chem. 7, 557—567.

dationen immer die Gegenwart von W. nötig ist. Die Bedeutung des W. erklärt Dixon für das Beispiel der Oxydation von Kohlenoxyd durch die Formeln $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$, während Traube dafür schreibt $CO + 2 H_2O + O_2 = CO(OH)_2 + H_2O_2$, $CO + H_2O_2 = CO(OH)_2$, $CO(OH)_2 = CO_2 + H_2O$. Der Einfluß des W. auf chemische Rkk. ist aber schon 100 Jahre vor diesen Arbeiten erkannt worden und zwar zuerst von T. O. Bergman (1780) und dann von Scheele (1786). In einer anscheinend ganz vergessenen Schrift von Fulhame (An Essai on Combustion, London 1794) ist bereits die Bedeutung des W. für das Zustandekommen von chemischen Reaktionen ausführlich dargestellt worden und zwar in einer Weise, die in manchen Beziehungen mit der Dixonschen Auffassung übereinstimmt. *Hz.*

A. F. Girvan. Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff und die Trocknung von Gasen durch Abkühlung [1]). — Es sollte untersucht werden, ob das Trocknen eines explosiblen Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch Abkühlung genügt, um die Reaktion zu verhindern, wenn durch das Gas nachher bei gewöhnlicher Temperatur elektrische Funken schlagen. Es scheint, als wenn das Gemisch nicht explodiert, wenn weniger als ein Mol. Wasser auf 24000 Mol. Gas kommen. Vielleicht wirkt auch das Glas des Apparates trocknend auf die Gase ein. Das Trocknen der Gase durch Abkühlung genügt in vielen Fällen nicht, die Explosion des Gasgemenges zu verhindern; doch findet wohl immer eine Erschwerung der Reaktion statt, die in manchen Fällen sogar auch ganz ausbleiben kann. *Hz.*

Hans Kühl. Beiträge zur Kinetik des Kohlenoxydknallgases [2]). — Die Reaktion der Bildung von CO_2 aus CO und O entspricht im allgemeinen einem trimolekularen Reaktionsverlaufe; doch bleiben zahlreiche Tatsachen unerklärt, die dieser Reaktionsordnung wenigstens anscheinend widersprechen. Für diese Fälle gilt eine empirische Gleichung, welche sich teilweise auch theoretisch ableiten läßt unter der Voraussetzung, daß nebeneinander verlaufen: 1. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, 2. $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$, 3. $2 CO + O_2 = 2 CO_2$, und daß die dritte Reaktion durch den entstehenden Wasserstoff katalytisch beschleunigt wird. Der Hauptgrund für die zahlreichen Unregelmäßigkeiten liegt in dem Einfluß der Gefäßwandungen auf die Gasreaktionen. Vielleicht würden hier Quarzgefäße von wesentlichem Nutzen sein können. Manche Adsorptionserscheinungen würden auch fortfallen, wenn man die Gase nach einer Durchleitmethode mischte. *Hz.*

A. Smits und L. K. Wolff. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds [3]). — Bei der Umsetzung von CO in CO_2 und C wurde gefunden, daß die Reaktion bei 256, 310, 340 und 445° monomolekular ist. Diese Erscheinung wurde dadurch erklärt, daß die Reaktion in zwei Phasen verläuft: $CO = C + O$ (mit meßbarer Geschwindigkeit), $CO + O = CO_2$ (mit unmeßbar großer Geschwindigkeit). Die Reaktion ist im Gegensatz zu Angaben von Boudouard bei 445° deutlich umkehr-

---

[1]) Chem. News **88**, 287—288. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 385—459. — [3]) Daselbst **45**, 199—215.

bar. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten lieferte bislang noch kein befriedigendes Resultat. *Hz.*

Rudolf Schenck und F. Zimmermann. Über die Spaltung des Kohlenoxyds und das Hochofengleichgewicht[1]). — Die reversible Rk. $2CO \rightleftarrows CO_2 + C$ ist bereits von zahlreichen Forschern untersucht worden. Die Gegenwart von Eisen-, Nickel- und Kobaltoxyd soll nach einigen Beobachtern die Reaktion begünstigen, während im Gegensatz hierzu von anderer Seite die Angabe gemacht wird, daß die *Metalle* die Reaktion herbeiführen. Die in einem ausführlich beschriebenen App. ausgeführte Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde benutzt, um die Ordnung der Rk. anzugeben. Bei Gegenwart von Nickel (und Kobalt, das allerdings nicht ganz rein war) als Katalysator ergab sich, daß bei 445° der Reaktionsverlauf bimolekular ist: $2CO = C + CO_2$, bei niedrigerer Temperatur dagegen monomolekular. Er muß sich also im letzteren Falle in mehreren Stufen abspielen, vielleicht entsprechend den Gleichungen 1. $CO = C + O$, 2. $CO + O = CO_2$. Die Drucke nehmen anfänglich stark ab, um sich dann asymptotisch einem Endwert zu nähern. Bei vollständigem Reaktionsverlaufe müßte dieser Endwert gleich dem halben Anfangswerte sein. Da der Endwert aber immer geringer bleibt, so muß ein Gleichgewichtszustand erreicht werden, eine Angabe, die mit Boudouards Untersuchungen im Widerspruch steht. Komplizierter ist der Reaktionsverlauf bei Gegenwart von Eisen. Die Spaltungsreaktion scheint hier in zwei Phasen vor sich zu gehen. So lange Kohlenoxyd in größerer Menge vorhanden ist, dient das Eisen nur als Katalysator (wie das Nickel); ist aber die Gleichgewichtskonzentration $CO:CO_2$ erreicht, so nimmt es selbst an der Reaktion teil: $2Fe + 3CO_2 = Fe_2O_3 + 3CO$. Aus dem Verhältnis dieser beiden Reaktionen läßt sich auch das Gleichgewicht zwischen CO und CO_2 in Gegenwart von Eisen und seinen Oxydationsprodukten bestimmen, wie es im Hochofenprozeß auftritt. Interessant ist auch, wie besondere Experimente lehren, daß nicht nur die Temperatur, sondern auch der Katalysator von Einfluß auf die Reaktionsordnung sind. *Hz.*

R. Schenck. Berichtigung[2]). — Berichtigung einiger Versuchsdaten aus der Arbeit von Schenck und Zimmermann[3]). *Hz.*

G. Bodländer. Über die Oxydationsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds und über das Gleichgewicht bei der Dissoziation des Schwefeltrioxyds vgl. diesen JB. im Kapitel Schwefel. *Bdl.*

Bodenstein. Chemische Kinetik der Kontaktschwefelsäure[4]). — Bei so hohen Temperaturen, wo die Gegenreaktion praktisch gleich Null wird, stellt die Vereinigung von SO_2 mit O_2 bei Gegenwart von Platin nahezu eine Reaktion dritter Ordnung vor. Die Versuche wurden bei 246 und 264° ausgeführt. Beim Vergleich verschiedener Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen ist die Geschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration unabhängig. Die entstehende SO_3 wirkt stark verzögernd auf den Vorgang. Die Versuche lassen sich durch eine

---

[1]) Ber. **36**, 1231—1251; Zeitschr. Elektrochem. **9**, 691—694. — [2]) Ber. **36**, 3663—3664. — [3]) Siehe das vorstehende Referat. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 696—697.

Formel $\frac{dx}{dt} = K \frac{\text{Konzentration } (2\,SO_2)}{m + \text{Konzentration } (2\,SO_3)}$ darstellen, solange die Konzentration des Sauerstoffs nicht weniger als etwa ein Viertel von $2\,SO_2$ beträgt und das Platin seine Wirksamkeit nicht ändert; m ist eine durch Probieren aufzufindende Konstante. Katalytisch wirkt nur das freie unveränderte Platin. — In der Diskussion weist Nernst darauf hin, daß heterogene Reaktionsgeschwindigkeiten häufig als Diffusionserscheinungen behandelt werden können. *Hz.*

Diskussion über die Vorträge der Herren Schenck, Bodenstein und Bodländer[1]). — Es handelt sich um die Frage, ob man aus dem Verlauf von Gasreaktionen auf ihre Ordnung schließen kann. Nernst, Cohen und Bodländer vertreten die Ansicht, daß Gasreaktionen infolge der Diffusion und der katalytischen Wirkung der Gefäßwandungen nur mit größter Vorsicht zu Schlußfolgerungen über den Reaktionsverlauf benutzt werden dürfen. Der Kontaktprozeß an Platin wird nach L. Wöhler durch abwechselnde Oxydation und Reduktion des Metalls bedingt. *Hz.*

Max Bodenstein. Heterogene katalytische Reaktionen. I. Die Knallgaskatalyse durch Platin[2]). — Es wurde die Geschwindigkeit der Wasserbildung aus Knallgas bei Ggw. von kompaktem Platin untersucht. Dieser Vorgang erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur meßbar schnell, wenn das Platin rein ist. Es bildet sich hierbei auf dem Platin ein Beschlag von W. Diesen kann man vermeiden, wenn man das Platin wärmer erhält als die Umgebung. In beiden Fällen erhält man eine Geschwindigkeit der Wasserbildung, die einer Rk. erster Ordnung entsprechen würde. Indessen ist es wahrscheinlich, daß in beiden Fällen die chemische Rk. selbst viel zu schnell für die Messung erfolgt und daß das, was gemessen wird, die Geschwindigkeit der Auflösung des Sauerstoffs oder des Wasserstoffs entweder in der Wasserhaut oder in dem Platin ist. Bei den Versuchen mit trocken gehaltener Platinoberfläche kommt als Störung unter anderem die Entstehung eines Wasserdampfstromes hinzu, der rein mechanisch, indem er von der Platinoberfläche wegdiffundiert, den Zutritt des Knallgases stört. Wenn man die Platinoberfläche „vergiftet“, was durch Einw. von Joddampf geschah, so kann man die Geschwindigkeit der chemischen Rk. verringern und dadurch die durch die Verarmung des Gasgemisches an der Platinoberfläche, durch die Wasserdampfströme u. s. w. entstehenden Störungen minder schädlich machen. Es nähert sich dann der Reaktionsverlauf immer mehr dem der ersten Ordnung. Dadurch wird die Annahme, daß es sich hauptsächlich um Lösungsgeschwindigkeiten handelt, noch mehr wahrscheinlich. Durch Zerlegung des Vorganges nach Brunner in zwei Teile, Übertritt durch die Grenzfläche und Diffusion im zweiten Medium, kann man die Diffusionskonstante des Sauerstoffs in W. aus des Vf. Versuchen mit feuchter Platinoberfläche berechnen. Die Abweichungen der so berechneten Diffusionskonstante von den direkt gemessenen Werten erklären sich durch die Störungen infolge der Konvektion. *Bdl.*

P. V. Bevan. Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einflusse des Lichtes[3]). — Bei der Belichtung von Wasser-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 742—751. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 725—776. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 5—6.

stoff und Chlor findet eine Ausdehnung statt, deren Ursache im Gegensatz zu Pringsheim[1]), der eine Spaltung der Molekeln annahm, vielmehr eine durch die Bildungswärme der Salzsäure bedingte Temperaturerhöhung ist. Die Vereinigung der beiden Gase geht bei Gegenwart von W. schneller vor sich. Wird Chlor zuerst allein belichtet und dann mit Wasserstoff zusammengebracht, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer, als wenn das Chlor nicht zuvor belichtet war; dagegen ist eine Vorbelichtung des Wasserstoffs ohne Einfluß. Aus diesen Gründen nimmt Vf. an, daß zuerst zwischen Chlor und W. eine Rk. stattfindet, oder wenigstens eine Veränderung des Chlors vor sich geht. Auf diese Verhältnisse ist bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Salzsäurebildung Rücksicht zu nehmen. *Hz.*

Edward John Russell. Die Reaktion zwischen Phosphor und Sauerstoff. Teil I[2]). — Zur Oxydation des Phosphors ist eine geringe Menge Wasser nötig; die Reaktion schreitet sehr schnell vor, wenn ungefähr so viel Wasser zugegen ist, wie beim Trocknen durch Schwefelsäure zurückbleibt. Größere Wassermengen verzögern die Rk. Bei Gegenwart eines Überschusses von W. entstehen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Mäßig getrockneter Phosphor und Sauerstoff reagieren unter allen Drucken, ohne daß „falsche Gleichgewichte" auftreten. Die Oxydation scheint in zwei Phasen zu verlaufen: Zuerst ist die Oxydation langsam und entspricht einem monomolekularen Reaktionsverlaufe. Die zweite Phase beginnt, wenn der Druck unter 500 mm sinkt. Die Oxydation wird allmählich schneller, bis der gesamte Sauerstoff absorbiert ist. Wenn indifferente Gase, z. B. Stickstoff, zugegen sind, so sind die Erscheinungen nahezu die gleichen, aber die Beschleunigung der zweiten Reaktionsphase hört nach einiger Zeit auf. Wenn Phosphor mit feuchtem Sauerstoff oxydiert wird, so unterscheidet sich der Reaktionsverlauf. Einerseits werden neue Reaktionsprodukte gebildet, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, sowie Ammoniumnitrat und -nitrit, falls Stickstoff dabei ist; andererseits ist die Rk. langsamer und beginnt erst, wenn der Druck weniger als 500 mm beträgt. *Hz.*

A. Trillat. Beispiele der Mannigfaltigkeit der katalytischen Einwirkung der Metalle; aktivierende und paralysierende Einflüsse[3]). — Kupfer und Platin können nicht nur die Oxydation und Reduktion, sondern auch die Verseifung und Kondensation beschleunigen. Für alle diese Fälle werden Beispiele zitiert und gezeigt, daß mehrere dieser Katalysen gleichzeitig vor sich gehen können. — Reines Kupfer ist nur von geringer katalytischer Wirkung, stärker wirkt oberflächlich oxydiertes Metall und am stärksten solches, welches seine metallische Natur durch Versuche verloren hat und brüchig und schwammig geworden ist. Es hat also den Anschein, als ob sich der Katalysator an die Rk. allmählich „gewöhnt". Beimengungen im Kupfer verändern seine katalytische Beschleunigung, Platin erhöht, Blei erniedrigt sie. *Hz.*

A. Trillat. Untersuchung der katalytischen Oxydation der Alkohole (Platinspirale)[4]). — Bei der Katalyse mittels Platin oder im

---

[1]) Ann. Phys. **32**, 384. — [2]) Chem. Soc. J. **83**, 1263—1284. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 939—943; Compt. rend. **137**, 187—189. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 35—47.

allgemeinen poröser Körper kommt man zu folgenden Ergebnissen: Primäre Alkohole geben den entsprechenden Aldehyd, sekundäre ein Keton und tertiäre das Keton mit einem Kohlenstoffatom weniger und Formaldehyd. Mehrwertige und ungesättigte Alkohole geben einen komplizierteren Reaktionsverlauf. W. hindert die Kontaktrk. nicht, sondern scheint sie sogar zu begünstigen. Die Wirkung der Platinspirale beginnt unter 200° bei derselben Temperatur, bei der das Glühen der Spirale stattfinden kann. Die Reaktionswärme ist in den meisten Fällen bedeutend genug, um das Glühen der Spirale zu unterhalten. Platinschwarz liefert dieselben Oxydationsprodukte, aber in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen, weil die Berührungsfläche größer ist. Im allgemeinen — wenigstens bei den ersten Gliedern der Fettreihe — geht bei dunkler Rotglut und einem Überschuß von Alkoholdampf die Oxydation nur bis zum Entstehen der Aldehyde unter gleichzeitiger Bildung von Acetalen vor sich; bei heller Rotglut werden die Säuren gebildet, die ihrerseits weitere Oxydationen erfahren, z. B. in CO_2 und Formaldehyd. Auch Ester können als sekundäre Reaktionsprodukte entstehen. Bei sehr hohen Temperaturen entstehen vor allem Kohlenwasserstoffe. *Hz.*

A. Trillat. Oxydation von Ammoniak und Aminen durch katalytische Wirkung[1]). — Ammoniak mit Wasserdampf liefert beim Überleiten über eine glühende Platinspirale Ammoniumnitrit, -nitrat und geringe Mengen Stickstoff. Amine geben Nitrit, Nitrat und Aldehyd, wahrscheinlich findet zuerst eine Spaltung des Amins in Ammoniak und A. statt, die beide weiter oxydiert werden. Unter nicht näher bestimmbaren Bedingungen entsteht auch manchmal Blausäure. Tertiäre Amine sind schwerer oxydierbar als primäre und sekundäre. Anilin wird nicht zersetzt, wohl aber aromatische Amine, welche Alkylreste enthalten. *Hz.*

A. Trillat. Aktivierende oder hemmende Einflüsse auf die metallische Katalysatornatur des Mangans[2]). — Die Metalle erfordern, um als Sauerstoffüberträger eine Maximalwirkung zu ergeben, daß das umgebende Medium ganz bestimmte Bedingungen erfüllt, ohne welche die Metalle inaktiv sind. Als Beispiel zur Untersuchung wurde das Mangan gewählt, dessen Einfluß auf die Sauerstoffabsorption der Gallussäure durch direkte Gasmessung studiert wurde. Für die Katalysatorwirkung des Mangans ist die Anwendung eines Alkalis oder Erdalkalisalzes erforderlich. Sehr geringe Zusätze, wie von Arsenik, Sublimat, Blausäure u. s. w. üben einen stark verzögernden Einfluß aus. *Hz.*

Henry E. Armstrong. Mechanismus der Verbrennung[3]). — Von der Voraussetzung ausgehend, daß chemische Umsetzung und Elektrolyse äquivalente Ausdrücke sind, kommt man zu der Anschauung, daß jede Oxydation eine indirekte ist, insofern sie im System oxydierbare Substanz, leitendes Wasser und Sauerstoff stufenweise verläuft. So wird z. B. die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch das Schema

---

[1]) Compt. rend. **136**, 53—56; Bull. soc. chim. [3] **29**, 873—876. — [2]) Compt. rend. **137**, 922—924. — [3]) Chem. Soc. J. **83**, 1088—1093; Chem. News **88**, 251.

dargestellt: $H_2 | OH_2 | O_2 = H_2O | H_2O_2$. Beim Methan entstehen außer H_2O_2, Formaldehyd und Ameisensäure [1]) noch mehrere hypothetische Körper als Zwischenprodukte der Oxydation; die Endprodukte sind CO, CO_2 und H_2O. Die Verbrennung bei hoher Temperatur unterscheidet sich nicht wesentlich von der langsamen Temperatur bei niedriger Temperatur. *Hz.*

William A. Bone. Die langsame Verbrennung von Methan und Äthan [2]). — Die niedrigste Temperatur, bei der eine Rk. zwischen Methan und Sauerstoff zu beobachten ist, liegt etwas über 300°, während sie beim Äthan über 225° beträgt. Bei allen Temperaturen wird Äthan schneller oxydiert als Methan. Als erste Oxydationsprodukte entstehen beim Äthan Acetaldehyd und Wasserdampf: $C_2H_6 + O_2 = CH_3COH + H_2O$. Der Acetaldehyd zerfällt schnell in Formaldehyd, Kohlenoxyd und W.: $CH_3COH + O_2 = HCOH + CO + H_2O$. Der Formaldehyd erfährt weitere Oxydation. — Nach der von Armstrong [3]) vor kurzem entwickelten Theorie der langsamen Verbrennung müßten auch Alkohole entstehen, deren Bildung aber niemals nachzuweisen war. *Hz.*

William A. Bone und Richard V. Wheeler. Die langsame Verbrennung von Methan bei niedrigen Temperaturen. 2. Mitteilung [4]). — Zuerst wird ein besonderer Apparat zur Untersuchung langsamer Verbrennungen beschrieben. In diesem wurde bei 450 und 500° die Verbrennung des Methans studiert. Endprodukte sind CO, CO_2 und W. Als Zwischenprodukt entsteht Formaldehyd in Mengen bis 22 Proz. des verbrannten Methans. Die Oxydation verläuft wahrscheinlich entsprechend den Gleichungen: $CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$, $CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O$, $2CH_2O + O_2 = 2CO + H_2O$. *Hz.*

Ed. Schaer. Über die Erhöhung der oxydierenden Wirkungen gewisser Metallsalze durch alkalische Substanzen, insbesondere durch Pflanzenbasen [5]). — Es wird eine große Zahl von Fällen im Zusammenhange besprochen, wo die oxydierende Wirkung von Metallsalzen, z. B. von Mercuri- und Cupriverbindungen durch geringe Mengen von Alkaloiden oder anorganischen Alkalien erhöht wird. *Hz.*

L. Bruner u. St. Tolloczko. Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper [6]). — Im Anschluß an frühere Versuche und unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Drucker und Brunner behandeln Vff. das Problem der Auflösungsgeschwindigkeit theoretisch und experimentell. Für die Versuche dienten Alabaster, große Gipstafeln, Benzoësäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure und Acetanilid. Die Auflösungsgeschwindigkeit erwies sich unter sonst gleichen Umständen als proportional der Umdrehungszahl des Rührwerkes. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist unabhängig vom Flüssigkeitsvolumen. Das logarithmische Gesetz, das unter der Annahme abgeleitet wird, daß die Auflösungsgeschwindigkeit in der Grenzschicht unendlich groß ist und

---

[1]) Siehe die folgenden Referate. — [2]) Chem. News 88, 283—284. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Chem. Soc. J. 83, 1074—1087. — [5]) Arch. Pharm. 241, 401—409. — [6]) Bull. intern. de l'Acad. des Sc. Cracovie 1903, S. 555—594.

das ganze Phänomen eine Diffusion aus der Grenzschicht in die übrige Fl. ist, erwies sich als geltend bis zu 95 Proz. der Sättigungskonzentration. Die Dicke der Grenzschicht schwankt je nach den Konvektionsbedingungen zwischen 5 μ und 100 μ. Es läßt sich aus der Auflösungsgeschwindigkeit auch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmen, was bei Benzoësäure experimentell durchgeführt wurde. Der Lösungsvorgang des Arseniks ist kein Diffusionsvorgang, da ihm die Hydratation vorangeht. Er wird von den Konvektionsbedingungen nicht beeinflußt und ist auch nur $^1/_{1000}$ der Auflösungsgeschwindigkeit aller anderen untersuchten Stoffe. *Bdl.*

L. Bruner u. St. Tolloczko. Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. III. Mitteilung[1]). — Aus Versuchen über die Auflösung von Gips ergibt sich die Definition, daß die Auflösungsgeschwindigkeit, die von der Einheit Oberfläche in der Zeiteinheit aufgelöste Menge ist, wenn diese Oberfläche vom Strome eines reinen Lösungsmittels mit beliebiger, aber unveränderlicher Geschwindigkeit umspült wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit entspricht der Differentialgleichung $dx = D_n v C_1 dt$, worin x die Konzentration für die Zeit t (in Stunden), C_1 die Konzentration der gesättigten Lsg. und v das Vol. bedeuten. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist nur von der Geschwindigkeit des Lösungsstromes abhängig. *Hz.*

T. Ericson-Aurén und Wilh. Palmaer. Über die Auflösung von Metallen. II[2]). — Die Theorie der Lokalströme bei der Auflösung von Metallen in Säuren wurde durch neue Versuche geprüft und bestätigt. Mit dieser Theorie stehen die alten Versuche von de la Rive über den Einfluß von beigemischten Metallen auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in guter Übereinstimmung. Auch die Induktionszeit bei der Auflösung von Metallen wird durch die Annahme der Lokalelemente leicht erklärt. Die Formel von Spring und Aubel, wonach die Auflösungsgeschwindigkeit der Totalkonzentration der Säure proportional sein soll, ist im allgemeinen unrichtig. Wenn ein Depolarisationsmittel in der Lösung vorhanden ist, das den Wasserstoff zu oxydieren vermag, so steigt die EMK des Lokalelementes und damit die Auflösungsgeschwindigkeit. Da die Salpetersäure ein kräftiges Depolarisationsmittel ist, so lösen sich z. B. Cu, Ag, Hg, die sonst Wasserstoff nicht entwickeln können, in Salpetersäure leicht auf. *Hz.*

Harrison Eastman Patten. Wirkung von Salzsäurelösungen in verschiedenen Lösungsmitteln auf Metalle[3]). — Nach einer eingehenden Literaturübersicht über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Geschwindigkeit chemischer Rkk. (wobei er der Dissoziationstheorie die Forderung, daß Feuchtigkeit zur Bildung von Ionen und diese zum Zustandekommen von Rkk. die Bedingung sine qua non ist, fälschlicherweise unterlegt), beschreibt Vf. Versuche über die Einw. von HCl, gelöst in $CHCl_3$, C_2H_5Cl, CCl_4, C_6H_6, $SiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, S_2Cl_2, $SOCl_2$, auf die Metalle Mg, Al, Cr, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Pb, Cd, Sn, Bi,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 23—40. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 182—198. — [3]) J. phys. Chem. **7**, 153—189.

Cu, Ag, Sb, Au, Pt, As, Te und Pd. Die Versuche lassen keine einheitlichen Schlüsse zu. So wird Zn von HCl in Bzl. angegriffen, wiewohl das $ZnCl_2$ in Bzl. nicht l. ist; die Leitfähigkeit steht mit der Auflösung (anscheinend) in keiner Beziehung, weil die Rk. eintritt, auch wenn die HCl-Lsg. nichtleitend ist. Die Wirkung ist sehr verschieden, entweder blieben die Stoffe ungeändert, oder sie wurden angegriffen, und zwar entweder ohne Gasentwickelung korrodiert oder unter stürmischer H_2-Entw. gelöst. Die Ggw. von Feuchtigkeit ist nicht immer nötig. Ira Remsen hat auf der Amer. Chem. Soc. erklärt, daß die H_2-Entw. durch HCl mit Zn in Bzl. nur wenige Minuten andaure, bis das vorhandene W. verbraucht sei. Vf. meint, daß das W. nur das an der Oberfläche befindliche $ZnCl_2$ entferne, wodurch neue Flächen zum Angriff frei wurden. Vf. hat den Versuch mit größter Vorsicht wiederholt und eine fünf Stunden dauernde H_2-Entw. konstatiert; die Rk. hält unter gewissen Bedingungen um so länger an, je trockener das Reaktionsgemisch ist; Mg wird unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen. *H. D.*

A. Villiers. Über Esterifizierung der Mineralsäuren [1]). — Schwefelsäure reagiert mit A. sehr schnell. Die verbrauchte Säuremenge erreicht fast sofort ein Maximum für die Gemische, die keinen großen Alkoholüberschuß enthalten; letztere dagegen brauchen dazu fast einen Monat. Wird anfänglich W. hinzugesetzt, so wird diese Geschwindigkeit noch verlangsamt. Infolge Bildung von Ä. beobachtet man dann einen Rückgang, und es ergibt sich eine neue Esterifizierungsgrenze, die niedriger als die erste liegt, besonders wenn die Menge A. im Verhältnis zur Säure groß ist. Dieser Rückgang führt bei 100°, bei 44° und bei gewöhnlicher Temperatur zu derselben Grenze. Das zweite Gleichgewicht braucht zu seiner Einstellung viel mehr Zeit als das erste. — Halogenwasserstoffsäuren verestern sich mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Am schnellsten reagiert Jodwasserstoff; dann folgt Bromwasserstoff, während Salzsäure sehr langsam wirkt. *Hz.*

A. Villiers. Über die Esterifizierung der Wasserstoffsäuren [2]). — Bei der Esterifizierung der Halogenwasserstoffsäuren durch Alkohole zeigen sich gewisse Anomalien, welche einerseits auf die Bildung von Hydraten der Säuren und andererseits auf Ätherbildung zurückzuführen sind. Die Hydrate werden durch Hitze zerlegt; die Ätherbildung ist um so bedeutender, je höher die Temperatur ist. Auf die Ätherbildung ist auch die Natur der Säure von Einfluß: Salzsäure bildet viel geringere Äthermengen als Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Aus diesen Nebenreaktionen geht hervor, daß die Esterifizierung bei einer gewissen Verdünnung aufhört, daß die Grenze der Esterbildung von der Temperatur abhängt, und daß die verschiedenen Säuren verschiedene Estermengen bilden. *Hz.*

A. Villiers. Über die Esterifizierung von Wasserstoffsäuren [3]). — Wenn ein Gemenge von Halogenwasserstoffsäure und A. bei einer be-

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] **29**, 561—574; siehe das folgende Referat. — [2]) Compt. rend. **136**, 1551—1553; siehe auch Ann. chim. phys. [7] **29**, 561. — [3]) Compt. rend. **137**, 53—55.

stimmten Temperatur sein Gleichgewicht erreicht hat und dann abgekühlt wird, dann wird das nun sich neu einstellende Gleichgewicht ein anderes sein, als wenn man das gleiche Säure-Alkoholgemisch nicht zuvor auf die höhere Temperatur gebracht hat. Diese Differenz wird durch die Bildung von Äther [1]) als Nebenreaktion bedingt. — Bringt man Salzsäure mit verschiedenen Alkoholen zusammen, so hängt die Esterbildungsgeschwindigkeit von dem Alkohol ab. Für einatomige Alkohole gilt im allgemeinen der Satz, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Mol.Gew. abnimmt, doch sind auch Ausnahmen von dieser Regel vorhanden. Glycol und Glycerin bilden sehr schnell ihre Ester, doch ist die Esterifizierungsgrenze niedrig. *Hz.*

K. Panow. Bildungsgeschwindigkeit von Essigestern einiger Alkohole der aromatischen Reihe [2]). — Die Versuche wurden nach den bekannten von Menschutkin ausgearbeiteten Arbeitsmethoden ausgeführt. Die Esterifikationsgeschwindigkeit ist bei A. der aromatischen Reihe größer als bei A. mit offener Kette bei derselben Anzahl Kohlenstoffatome und gleicher Bindung unter denselben. Die Seitenkette in o-Stellung erniedrigt die Geschwindigkeitskonstante, während in der m- und p-Stellung häufig Erhöhung der Konstante eintritt. Allgemeine Regeln konnten noch nicht festgestellt werden. Nach der Formel $\varkappa = \frac{A}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$, wobei $A = 100$, x die umgesetzte Menge in Proz. bedeutet, wurden bei 100° folgende Werte gefunden: Phenol $\varkappa = 0{,}0242$, o-Kresol $\varkappa = 0{,}00721$, m-Kresol 0,0277, p-Kresol 0,0234. Außerdem wurde die Konstante noch bestimmt für: 1, 3-Methylhexanol $\varkappa = 0{,}0143$, Menthol $\varkappa = 0{,}0052$, Terpineol $\varkappa = 0{,}00076$ bis 0,00043, d-Borneol $\varkappa = 0{,}0112$, l-Borneol $\varkappa = 0{,}0111$, Isoborneol $\varkappa = 0{,}00773$. Die große Verschiedenheit der Konstanten des Borneols und Isoborneols zeigt, daß die verbreitete Meinung von der geometrischen Isomerie dieser Verbindungen falsch ist. Wäre diese vorhanden, so müßten die Konstanten, wie beim d- und l-Borneol, übereinstimmen. *Kpn.*

N. Menschutkin nach Versuchen von J. Krieger u. M. Ditrich. Abhängigkeit der Amidierungsgeschwindigkeit von Säuren von ihrer Struktur [3]). — Die von Menschutkin schon früher bewiesenen Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß der Seitenketten auf die Bildungsgeschwindigkeit der Ä., Ester, Amine und Amide wird durch vorliegende Untersuchung weitergeführt. Die Geschwindigkeit der Amidierung gesättigter Säuren ist bei Säuren mit normaler Kette am größten, Seitenketten vermindern sie in dem Maße, je näher die Carboxylgruppe zum Kohlenstoffatom steht. Bei den Säuren der aromatischen Reihe ist die Amidierungsgeschwindigkeit gering, wie überhaupt bei tertiären Säuren. Die Stellung der Carboxylgruppe übt bedeutenden Einfluß auf die Geschwindigkeit aus; die Carboxylgruppe in o-Stellung vermindert die Geschwindigkeit wesentlich, während sie bei der m- und p-Stellung erhöht werden kann. Aromatische Säuren mit der Carboxylgruppe in

[1]) Siehe vorstehendes Referat. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 93—100. — [3]) Daselbst, S. 103—113.

der Seitenkette verhalten sich analog den Säuren der gesättigten Reihe. In zwei größeren Tabellen werden die Resultate der Untersuchungen in Proz. der Bildung angeführt. Es wird die Hoffnung ausgesprochen, daß diese Gesetzmäßigkeiten zu allgemeinen Regeln führen werden.
Kpn.

Léo Vignon u. J. Bay. Über die Verseifung der Salpetersäureester [1]). — Fehlingsche Lösung wirkt auf manche Salpetersäureester mehrwertiger Alkohole nicht nur oxydierend, sondern auch wegen des Laugengehaltes verseifend. Es wurde daher die Verseifung dieser Ester mit Laugen, Wasser und verdünnten Säuren genauer untersucht und gefunden, daß die Zersetzung nach komplizierten Regeln vor sich geht, die einerseits von der Reduktionsfähigkeit der Salpetersäure bis zu Stickstoff und Ammoniak, und andererseits von der Oxydationsfähigkeit des Alkohols abhängen. *Hz.*

Carl Kullgren. Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur [2]). — Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur beruht zum größten Teile auf der Erhöhung der Dissoziationskonstanten des W. und des Rohrzuckers. Die Bestimmung der Veränderung kann nur auf thermodynamischem Wege gegeben werden, wenn man auf die Dissoziationskonstante des Rohrzuckers die van 't Hoffsche Gleichung $\frac{d \log_{nat} K_R}{d T} = \frac{q_1}{2 T^2}$ anwendet, wobei K_R die Dissoziationskonstante des Rohrzuckers und q_1 seine Dissoziationswärme bedeuten. Da für das Wasser der gleiche Ausdruck gilt, so erhält man als Schlußgleichung: $\frac{d \log_{nat} K_R \cdot K_w}{d T} = \frac{q_1 + q_2}{2 T^2}$. *Hz.*

Alfred Wogrinz. Über die Hydrolyse der Trisaccharide durch verdünnte Säuren [3]). — In dieser vorläufigen Notiz, die kein experimentelles Material enthält, werden zur Sicherung des Arbeitsgebietes die Differentialgleichungen entwickelt, welche der Hydrolyse der Polysaccharide als einer Rk. mit Folgewirkungen zugrunde liegen. *Hz.*

G. Bredig u. J. W. Brown. Katalytische Oxydation organischer Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure. I. Beiträge zur chemischen Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphtalinoxydation [4]). — Es wurde die Geschwindigkeit der Oxydation von Anilin und von Naphtalin durch heiße konzentrierte Schwefelsäure bei konstanter Temperatur gemessen. Scheinbar ist die Rk. erster Ordnung, in Wahrheit wohl komplizierter. Von Katalysatoren beeinflussen Cu- und Hg-Sulfat die Geschwindigkeit namentlich bei niedrigeren Temperaturen erheblich und zwar angenähert ihren Mengen proportional. Bei der Naphtalinoxydation wirkt Kupfer viel schwächer als Quecksilber, bei der des Anilins etwa gleich stark. Beide Metalle zusammen wirken stärker, als sich aus der Summe der Einzelwirkungen ergeben würde. Durch kleine Wasserzusätze zu der Schwefelsäure von D. 1,836 wird die Oxydationsgeschwindigkeit nicht erheblich verringert. Zusätze von Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 507—509. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 701—704. — [3]) Daselbst **44**, 471—474. — [4]) Daselbst **46**, 502—520.

wirken nur wenig beschleunigend; die Stoffe können nicht als Katalysatoren angesehen werden. Ihre Wirksamkeit bei der Kjeldahlanalyse beruht also wohl nur auf der Möglichkeit, die Säure stärker zu erhitzen. (Da Wasser bei der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure in erheblicher Menge gebildet wird, wird durch den Zusatz von P_2O_5 wohl auch die treibende Kraft des Vorganges erhöht. Auch K_2SO_4 wirkt ähnlich, weil infolge der Bildung von $KHSO_4$ die Verjagung von Wasser als Dampf weiter getrieben werden kann, ohne daß gleichzeitig H_2SO_4 entweicht. Ref.) Der Temperatureinfluß ist zwischen 200 und 300° etwa ebensogroß wie bei anderen Rkk. *Bdl.*

James M. Bell. Die Kompensationsmethode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff [1]). — Die Kompensationsmethode nach Harcourt und Esson besteht darin, zu einem Oxydationsmittel Jodwasserstoffsäure, Stärke und in kleinen Portionen allmählich Thiosulfat zu setzen. Die Konzentration jeder solchen kleinen Portion dividiert durch die Zeit, welche bis zum Verschwinden der Blaufärbung verläuft, kann als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden. Wird das Thiosulfat durch das Jod und das Oxydationsmittel gleichzeitig angegriffen, so läßt sich eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ableiten, in welcher die Zeit bis zur Entfärbung dividiert durch die Anfangskonzentration der Thiosulfatlsg. als eine lineare Funktion dieser Anfangskonzentration oder als eine Konstante erscheint, wenn das Thiosulfat nicht von dem Oxydationsmittel angegriffen wird. Bei der Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel liefert die Kompensationsmethode gute Resultate. Bei Versuchen mit Chlorsäure zeigte sich, daß Natriumthiosulfat schnell angegriffen wird, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Jodkalium eine Verzögerung erfährt. Daher ist hier die Kompensationsmethode nicht anwendbar, ebenso wie bei der Oxydation mittels Chromsäure. *Hz.*

Ralph E. Delury. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Jodkalium durch Chromsäure [2]). — Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kaliumbichromat, Jodkalium und Schwefelsäure ist nahezu proportional der Konzentration des Bichromats und dem Quadrat der Säurekonzentration. Die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Konzentration läßt sich durch eine Gleichung von der Form $R = m\,C + n\,C^2$ darstellen. Der Temperaturkoëffizient der Rk. ist ungewöhnlich klein. Viele Salze, die sonst die Oxydationsgeschwindigkeit beschleunigen, sind ohne Einfluß mit Ausnahme von Ferro- und Ferrisalzen und vielleicht von Chromsalzen. *Hz.*

Clara C. Benson. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosalzen durch Chromsäure [3]). — Die Menge eines Ferrosalzes kann durch seine katalytische Wirkung auf die Oxydation von Kaliumjodid durch Chromsäure bestimmt werden. Die Menge des oxydierten Ferrosulfats in Lsgg., die Kaliumbichromat und Schwefelsäure enthalten, ist proportional der zweiten Potenz der Ferrosalzkonzentration und der Säurekonzentration. Die Ordnung der Rk. ist in bezug auf das Bichromat

[1]) J. phys. Chem. 7, 61—83.— [2]) Daselbst, S. 239—253. — [3]) Daselbst, S. 1—14.

nicht eindeutig bestimmt. Die Oxydation wird durch die Gegenwart vor Ferriionen stark verzögert. *Hz.*

Clara C. Benson. Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen, die Ferrosulfat, Jodkalium und Chromsäure enthalten[1]). — Im Anschluß an die frühere Arbeit[2]) wurden Versuche bei 0^0 angestellt. Durch Variation der Bedingungen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration zu bestimmen gesucht. Die Theorie einer katalytischen Rk., die Theorie des aktiven Sauerstoffs und die Peroxydtheorie versagen für die Aufklärung der Rk., so daß eine besondere Theorie von Ferrojodionen entwickelt wird. Danach soll eine primäre Rk. zwischen den Ionen Cr_2O_7'', $FeJ^{\cdot}$, J' und $4H^{\cdot}$ erfolgen. Gleichzeitig muß eine direkte Einwirkung von Chromsäure auf das Ferroion angenommen werden. *Hz.*

W. C. Bray. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen von Jodkalium, Kaliumchlorat und Salzsäure[3]). — Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher Jod in Freiheit gesetzt wird, ist proportional der Konzentration des Chlorates und dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration. Sie ist eine lineare Funktion der Konzentration der Chlorionen und des Jodkaliums. Es läßt sich für den Reaktionsverlauf eine Formel aufstellen. *Hz.*

J. McCrae. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Jodwasserstoffsäure[4]). — Die Geschwindigkeit der Umsetzung $6H^{\cdot} + ClO_3' + 6J' = 3H_2O + 3J_2 + Cl'$ ist jüngst von Bray[5]) gemessen worden. Der Vf. hatte bereits vor dieser Veröffentlichung einige Versuche in derselben Richtung ausgeführt, welche die Brayschen Angaben bestätigten und daher nicht weiter geführt wurden. Mischt man Kaliumchlorat- und Kaliumjodidlsgg., so scheidet sich selbst nach Monaten im Tageslicht kein Jod ab. Dagegen beginnt die Jodabscheidung bei Säurezusatz und ist von der $H^{\cdot}$-Ionenkonz. abhängig. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Reaktionsmaximum erst in sechs bis sieben Wochen erreicht. Bei Versuchen mit überschüssigem Kaliumchlorat zeigte sich, daß die Konz. des Jods in der Lsg. bis zu einem Maximum anwuchs und dann wieder abnahm. Das Maximum der Farbintensität war in 24 Tagen erreicht und bald begannen sich Jodkristalle abzuscheiden; nach fünf Monaten war das gesamte Jod wieder gelöst und die Fl. ganz farblos geworden. Das zeigt an, daß die Rk. weiter geht, als der obigen Gleichung entspricht, und daß sich kein bestimmter Gleichgewichtszustand einstellt. — Gesättigte Chloratlsgg. wurden einmal mit geringen Jodmengen und zweitens mit einem Jodüberschuß in geschlossenen Flaschen zusammengehalten. Das Jod löste sich und die Farbe erreichte nach einigen Tagen ein Maximum. Diese langsame Farbenzunahme beweist, daß es sich um keine einfache Ls., sondern um einen chemischen Vorgang handelt. Da keine Säure zugegen war, so ist nicht anzugeben, welche Beziehung zwischen diesen Erscheinungen und den anfänglichen Resultaten besteht. *Hz.*

---

[1]) J. phys. Chem. **7**, 356—388. — [2]) Siehe das vorhergehende Referat. — [3]) J. phys. Chem. **7**, 92—117. — [4]) Chem. News **88**, 276. — [5]) Vorstehendes Referat.

F. G. Donnan und R. Le Rossignol. Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium in neutralen wässerigen Lösungen [1]. — Die nähere Untersuchung der Rk. lieferte das Resultat, daß der Vorgang eine fünfmol. Rk. zu sein scheint. Bedeuten c_1, c_2 die Ferricyan- bzw. Jodkonzz., so gilt für die Geschwindigkeit der Rk. die Gleichung $-\frac{dc_1}{dt} = Kc_1^2 c_2^3$. Die einfachste Deutung dieses Resultates ist dann die, daß der Vorgang durch folgende Gleichung dargestellt wird: $2\,Fe(\overline{C}\overline{N})_6 + 3\,\overline{J} = 2\,\overline{F}\overline{e}(\overline{C}\overline{N})_6 + \overline{J}_3$. Dadurch werden jedoch nicht alle aufgefundenen Resultate erklärt, insbesondere nicht die von den Vff. konstatierte Änderung des Geschwindigkeitskoëffizienten mit der Gesamtkonz., Ferricyan + Ferrocyan. Es wird deshalb von den Vff. die Annahme gemacht, daß die Rk. in Wirklichkeit zwischen Eisen- und Jodionen verläuft, nach der Gleichung: $2\,\overset{+++}{Fe} + 3\,\overline{J} = 2\,\overset{++}{Fe} + \overline{J}_3$; hierbei wird angenommen, daß die Fe-Ionen von einer Dissoziation der komplexen Ferricyanionen herrühren. Vff. finden, daß diese Theorie die gefundenen Resultate befriedigend deutet. *L.*

A. S. Loevenhart und J. H. Kastle. Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und den Mechanismus induzierter Oxydationen. Zugleich mit einer Bemerkung über die Natur und Funktion der Katalase [2]. — Um den Einfluß der Katalysatorgifte bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung kennen zu lernen, wurde eine große Zahl von Experimenten ausgeführt, die zu dem Schluß führen, daß verschiedene Katalysatoren ungleich durch verschiedene Katalysatorgifte angegriffen werden. Die Wirkung jedes Giftes auf den Katalysator kann wenigstens in den meisten Fällen auf chemische Erscheinungen zurückgeführt werden. So werden in manchen Fällen auf den katalysierenden Metallen dünne Häutchen von Verbindungen hervorgerufen, in anderen Fällen kann das Gift durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden und die Menge des Superoxyds dadurch verringern, oder es kann eine Oxydation des Giftes eintreten, die häutchenbildend wirkt. Eine wirkliche Analogie zwischen anorganischen und organischen Katalysatoren besteht nicht. — Bei der Oxydation von Formaldehyd und Ameisensäure durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Katalysatoren ergab sich, daß jede Substanz, welche die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd befördert, in gleichem Maße seine Oxydationsfähigkeit steigert [3]. *Hz.*

J. H. Kastle und A. S. Loevenhart. Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. Teil II [4]. — Die Verhinderung der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Metalle beruht auf der Bildung dünner unlöslicher Schichten auf der Metalloberfläche, die durch den Verzögerer auf dem Metall hervorgerufen werden. Obgleich manche von diesen Verzögerern Gifte sind, scheint keine tatsächliche Analogie zwischen fein verteilten Metallen und löslichen Fermenten vorhanden zu

---

[1] Chem. Soc. J. **83**, 703—716. — [2] Amer. Chem. J. **29**, 397—437. — [3] Siehe das nächste Referat. — [4] Amer. Chem. J. **29**, 563—588.

sein. Der Ausdruck „Platingift“ in diesem Sinne ist unrichtig. Während der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds entsteht kein atomarer Sauerstoff. Alle Substanzen, mit Ausnahme der Katalase, welche Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, wirken auch als Sauerstoffüberträger und umgekehrt; für jeden Katalysator ist die Oxydation proportional dem Betrage der katalytischen Zersetzung. Beide Erscheinungen beruhen auf der Tatsache, daß der Katalysator unbeständige komplexe Verbindungen als Zwischenprodukte zu bilden vermag. Im Licht dieser Ergebnisse scheint die physiologische Bedeutung der Löwschen Katalase nicht in der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu bestehen als Mittel, die Zelle gegen die Giftwirkung dieser Substanz zu schützen, sondern die Katalase hat das Bestreben, eine unbeständige Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, welche sich sogleich unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt. *Hz.*

George Senter. Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Enzym des Blutes I[1]). — Durch Fällung mit Alkohol konnte aus dem Hämoglobin der Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Körper isoliert werden, der Hämase genannt wird. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffsuperoxydkatalyse ist der Menge des Enzyms und des Wasserstoffsuperoxyds proportional mit Ausnahme sehr konz. Lsgg., wo die Geschwindigkeit etwas kleiner bleibt. Temperaturerhöhung um 10° steigert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um das Anderthalbfache. Die Hämase verliert bei der Erwärmung ihre Wirksamkeit. Einige Säuren, Salze und Basen verringern die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxydes; Anilin und Cyankali wirken als Gift auf die Hämase. Die nahe Verwandtschaft zwischen dem Enzym und der Wirkung anorganischer Katalysatoren tritt deutlich hervor. *Hz.*

J. Ville und J. Moitessier. Über die Trennung der Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Bestandteile in den Blutkörperchen[2]). — Die zersetzende Wirkung der roten Blutkörperchen kommt sowohl dem Blutfarbstoff als auch anderen im Blutkörperchenstroma vorhandenen Stoffen zu, die sich wie die Zymasen verhalten und weit wirksamer sind. Durch Calciumphosphat lassen sich diese von dem Blutfarbstoff trennen, indem sie ausgefällt werden. Zur Herstellung eignen sich besonders Ochsen- und Hammelblut. Der Niederschlag löst sich in 10%iger Ammoniumcitratlösung und 3%iger Essigsäure auf und durch Sättigung mit Ammoniumsulfat kann das Enzym abgeschieden werden. Der Calciumphosphatniederschlag kann auf 100° erhitzt werden, ohne seine Wirksamkeit zu verlieren, die Enzymlösung dagegen wird durch Kochen oder einstündiges Erhitzen auf 70° inaktiv. Das nach gewöhnlicher Methode aus dem Blute dargestellte Fibrin wirkt auch auf Wasserstoffsuperoxyd; es ist diese Aktivität aber keine Eigenschaft des Fibrins selbst, sondern beruht auf der Fixierung von Blutkörperchenenzym. *Hz.*

G. Bredig und J. Weinmayr. Eine periodische Kontaktkatalyse[3]). — Bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds in W. und Sauerstoff

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 257—318. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 978—982. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 601—611.

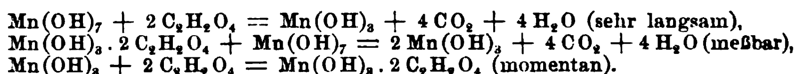
durch Quecksilber zeigt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in regelmäßigen Perioden anschwellend und abnehmend. Die Erscheinung ist gegen Zusätze mancher fremder Stoffe sehr empfindlich. Gleichzeitig mit den Perioden der Reaktionsgeschwindigkeit treten erhebliche regelmäßige Oszillationen der elektrischen Potentialdifferenz an der H_2O/Hg Elektrode auf. Der Einfluß der Oberfläche ist von Wichtigkeit. *Hz.*

T. Slater Price und A. D. Denning. Der Einfluß der Persulfate auf die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch colloidales Platin [1]). — Frühere Versuche haben ergeben, daß bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Ggw. der Persulfate vielleicht folgende Umsetzung $K_2S_2O_8 + H_2O_2 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O_2$ stattfindet. Vf. findet, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 in schwefelsaurer Lsg. durch colloidales Pt proportional der zugesetzten Persulfatmenge steigt. Nimmt die Konz. der H_2SO_4 ab, so steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit. Das $K_2S_2O_8$ wird mit dem Fortschreiten der Rk. auch etwas zersetzt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in neutraler Lsg. größer als in saurer, die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante ist in beiden Fällen gleich. Bringt man H_2O_2-Lösung ohne Pt mit $K_2S_2O_8$ zusammen, so geht die Zersetzung anfangs sehr rasch vor sich, wird aber dann geringer, indem das $K_2S_2O_8$ zersetzt wird. Freie Überschwefelsäure beeinflußt die Zersetzung von H_2O_2 durch Pt stark und die Zersetzungskonstante nimmt rasch ab. Je geringer die Menge der anwesenden $H_2S_2O_8$ ist, um so größer ist die Zersetzungskonstante. Wie Versuche des Vf. zeigen, zersetzt sich Überschwefelsäure allein und in Ggw. von Pt sehr wenig. Ebenso wirkt $H_2S_2O_8$ nur wenig auf H_2O_2 ein. Zur Erklärung der gefundenen Resultate nimmt Vf. eine Superposition zweier Rkk. an: die katalytische Zersetzung von H_2O_2 und eine Umsetzung zwischen H_2O_2 und Persulfat. *Op.*

Nic. Schilow. Zur Kinetik der Oxydationsprozesse mit Permanganat [2]). — Wenn man die Geschwindigkeit der Rk. Permanganat + Oxalsäure bei Überschuß der letzteren und ohne Zusatz von Manganoxydul untersucht, so beobachtet man einen regelmäßigen Reaktionsverlauf; die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zuerst, überschreitet ein Maximum und fällt dann ab. Die Konz. des Oxalans scheint keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsvorgang auszuüben. Eine der mittleren Oxydationsstufen des Mangans wirkt mit viel größerer Geschwindigkeit auf Oxalsäure ein als das Permanganat, was bei der Anwendung von MnO_2 experimentell bewiesen wurde. Hierbei zeigt sich noch, daß etwa die Hälfte des Mangandioxyds sehr schnell reduziert wird, während dann die Rk. viel langsamer fortschreitet. Es handelt sich hier also um zwei Rkk. Wahrscheinlich entsteht zuerst aus dem Mangandioxyd schnell Manganoxyd, das dann langsam in das Oxydul übergeht. Da die Rk. Permanganat + Manganoxydul unter Bildung von Mangandioxyd sehr rasch verläuft, ebenso wie die Rk. Mangandioxyd + Oxalsäure, so wäre zu erwarten, daß auch die Rk. Permanganat + Oxalsäure schnell verliefe. Das ist aber nicht der Fall und zwar des-

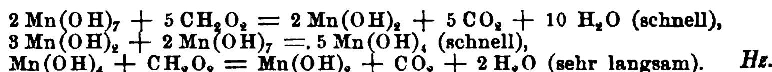
[1]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 89—102. — [2]) Ber. **36**, 2735—2751.

halb, weil die Oxalsäure verzögernd auf die Oxydation von Manganoxyd durch Permanganat einwirkt, indem ein Komplex von Manganoxyd und Oxalat entsteht. Schematisch läßt sich der gesamte Vorgang durch die Formeln darstellen:



$$Mn(OH)_7 + 2\,C_2H_2O_4 = Mn(OH)_3 + 4\,CO_2 + 4\,H_2O \text{ (sehr langsam),}$$
$$Mn(OH)_3 \,.\, 2\,C_2H_2O_4 + Mn(OH)_7 = 2\,Mn(OH)_3 + 4\,CO_2 + 4\,H_2O \text{ (meßbar),}$$
$$Mn(OH)_3 + 2\,C_2H_2O_4 = Mn(OH)_3 \,.\, 2\,C_2H_2O_4 \text{ (momentan).}$$

Prinzipiell verschieden ist der Reaktionsverlauf zwischen Permanganat und Ameisensäure, dem die Formeln entsprechen:



$$2\,Mn(OH)_7 + 5\,CH_2O_2 = 2\,Mn(OH)_2 + 5\,CO_2 + 10\,H_2O \text{ (schnell),}$$
$$3\,Mn(OH)_2 + 2\,Mn(OH)_7 = 5\,Mn(OH)_4 \text{ (schnell),}$$
$$Mn(OH)_4 + CH_2O_2 = Mn(OH)_2 + CO_2 + 2\,H_2O \text{ (sehr langsam).}$$

Hz.

N. Schilow. Studien über Koppelung chemischer Vorgänge I[1]. — Es wurden untersucht: Fehlingsche Lösung + Oxydationsmittel, Ammoniak + Hypochlorit und Oxydationsmittel, Oxysäuren + Chromsäure + arsenige Säure, Oxysäuren + Permanganat + Reduktionsmittel, Oxysäuren + Chromsäure + schweflige Säure, Bromsäure + arsenige Säure + schweflige Säure, Bromsäure + Chromsäure + arsenige Säure, Bromsäure + arsenige Säure + Bromwasserstoff. Diese Rkk. gehören zu der Klasse der gekoppelten, d. h. bei ihnen wird die Wechselwirkung zwischen zwei langsam reagierenden Stoffen dadurch beschleunigt, daß man sie gleichzeitig mit einem dritten Stoffe reagieren läßt. Als Ursache der Koppelung kommen drei Möglichkeiten in Betracht. A. Koppelung durch in sich stabile Zwischenstufe. B. Koppelung durch in sich labile Zwischenstufe. a) die wirksame Zwischenstufe wird durch eine Verbindung des Aktors (d. h. des in beiden Rkk. mitwirkenden Stoffes) mit dem Induktor (d. h. dem nur in der primären Rkk. auftretenden Stoffe) gebildet, b) die wirksame Zwischenstufe stellt eine labile Oxydationsstufe des Aktors oder des Induktors dar. *Hz.*

R. Luther und N. Schilow. Zur Systematik und Theorie gekoppelter Oxydationsreduktionsvorgänge[2]. — Als gekoppelte Rkk. bezeichnen Vff. nicht nur diejenigen, bei welchen eine Rk. entgegen dem Energiegefälle dadurch zu stande kommt, daß eine andere Rk. die hierfür nötige Energie liefert, sondern ganz allgemein solche, bei denen eine Rk. nötig ist für, oder beschleunigend wirkt auf eine zweite Rk. Es wird nun unterschieden, wodurch im besonderen bei induzierten Oxydationen bzw. Reduktionen die eine Rk. auf die andere wirkt und es wird eine Klassifikation dieser Vorgänge unter Besprechung zahlreicher der Literatur entnommener Beispiele vorgeschlagen. Eine solche Klassifikation kann nützlich werden, indem man in besonderen Fällen durch eingehende Versuche den Ort im System aufsuchen kann, an welchem die Rk. einzuordnen ist und nun einen Weg vorgezeichnet sieht, durch Variation der Bedingungen die Ursache der Koppelung zu erkennen. Insbesondere kann man auch an der Hand des Systems besser die zahlreichen Fälle untersuchen, wo sich eine unerwartete Reaktionsordnung aus der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. *Bdl.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 641—689. — [2]) Daselbst **46**, 776—817.

Heinrich Goldschmidt. Beiträge zur Reaktionskinetik der Reduktionsmethoden[1]). — Bei der Reduktion von Nitrokörpern durch Schwefelwasserstoff bei Ggw. von Sulfhydraten als Katalysatoren ist die Reaktionsgeschwindigkeit $v = K\, C_{NO_2} \cdot C_{SH'}$ (C soll Konz. bedeuten). Die Konz. des Schwefelwasserstoffs ist ohne erheblichen Einfluß, was darauf hinweist, daß hier eine Übertragungskatalyse vorliegt. Durch Schwefelwasserstoff werden Nitrokörper nicht zu Amidokörpern, sondern zu Derivaten des Phenylhydroxylamins reduziert, solange H_2S in größeren Mengen vorhanden ist; bei geringen H_2S-Konzz. entstehen dagegen Amidoverbindungen. Bei den Reduktionen von Nitrokörpern mit Zinnchlorür und Salzsäure ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Konz. aller reagierenden Stoffe proportional $v = C_{NO_2} \cdot C_{SnCl_2} \cdot C_{HCl}$. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration direkt proportional ist, so können die Stannoionen nicht das Wirksame sein; vielleicht ist die von Young nachgewiesene Verbindung $SnCl_3H$ das wirksame Agens. Daß Stannoionen als solche nicht wirken, geht auch daraus hervor, daß Zinnbromür mit HBr eine viel größere Reduktionsgeschwindigkeit (etwa $7^1/_2$mal so groß) liefert. — In der Diskussion macht Sackur darauf aufmerksam, daß Zinnchlorür kaum Stannoionen bildet, sondern vor allem SnCl-Ionen enthält. *Hz.*

J. J. Blanksma. Über die intramolekulare Umwandlung bei den Halogenacetaniliden und ihre Geschwindigkeit[2]). — Die Umwandlung von Acetchloranilid in p-Chloracetanilid ist nach früheren Untersuchungen des Vf.[3]) eine Reaktion erster Ordnung. Daran wird nichts geändert durch Variation der Konzz. der Essigsäure, des A., des W. und der als Katalysator wirkenden Salzsäure. Verdünnung mit W. verringert, Vermehrung der Salzsäure erhöht die Geschwindigkeit der Umlagerung. Ohne Katalysator würde die Reaktionsgeschwindigkeit in W., A. oder Essigsäure gleich Null sein. *Hz.*

G. Gustavson. Über die bei Synthesen fermentartig wirkenden Verbindungen des Aluminiumchlorids[4]). — Es existieren zwei Typen von Kohlenwasserstoffverbb. des Aluminiumchlorids und -bromids. Zu dem ersten Typus gehören die Verbb. $Al_2Cl_6\,6\,C_7H_8$, $Al_2Br_6\,6\,C_7H_8$, $Al_2Br_6\,6\,C_6H_6$ u. s. w. Diese Verbb. dissoziieren leicht und zeigen keine Additionsfähigkeit. Der andere Typus enthält Verbb. von der Zus. $Al_2Cl_6C_8H_{16}$ und $Al_2Br_6C_8H_{16}$; dieselben zeigen keine Neigung zur Dissoziation und lassen den Wasserstoff ihres kohlenwasserstoffhaltigen Teiles durch Alkoholradikale substituieren. Dieselben besitzen eine besondere Additionsfähigkeit, zumal auch für aromatische Kohlenwasserstoffe. So entsteht z. B. die Verb. $Al_2Br_6C_8H_{16}\,6\,C_6H_6$. Diese und ähnliche Verbb. dissoziieren leicht und setzen die in ihnen erhaltenen Kohlenwasserstoffreste gegen andere um; außerdem wirken diese Verbb. bei der Rk. von Friedel und Crafts; bei der Einw. von Äthylchlorid z. B. wird ein Wasserstoff des Bzl. durch Äthyl ersetzt. Es gelang bei allen Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe nach Friedel und Crafts, ähnliche

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 725—727; Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. und Ärzte 1902, II, S. 56—60. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 290—297. — [3]) Daselbst 21, 366. — [4]) J. pr. Chem. 68, 209—234; Compt. rend. 136, 1065—1067.

Verbb. zu isolieren. Die Herstellung gelang durch Schütteln des Reaktionsgemisches nach Friedel-Crafts mit leichtem Petroläther, wobei die fermentartigen Aluminiumverbb. ungelöst bleiben, oder durch Trennung der Reaktionsprodukte mittels Destillation der Kohlenwasserstoffe unter vermindertem Druck. Die fermentartige Verb. bindet um so weniger Kohlenwasserstoff, je höher das Molekulargewicht desselben ist. — Die Arbeit enthält die genaue Beschreibung der zahlreichen hergestellten Verbb. nach diesem Typus. *Hz.*

J. Boeseken. Bemerkung über die Wirkung des wasserfreien Eisenchlorids bei der Friedel-Craftsschen Synthese [1]). — Mol. Mengen von Benzoylchlorid und Eisenchlorid mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff liefern beim Erhitzen ein scharlachrotes, wasseranziehendes Additionsprodukt $C_6H_5COCl.FeCl_3$, das mit kochendem W. Benzoësäure und mit sd. Bzl. $C_6H_5COC_6H_5.FeCl_3$ liefert. Der von Nencki [2]) als Verb. beschriebene Körper $2(C_6H_5COC_6H_5.FeCl_3)(C_6H_5COClFeCl_3)$ ist ein Gemenge der beiden Additionsprodukte. *Hz.*

Arthur Slator. Chemische Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol unter dem Einflusse verschiedener Katalysatoren und des Lichtes [3]). — Die Rkk., die unter den gewählten Bedingungen verlaufen, sind $C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$, $C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Katalysator ist sehr klein. Jodchlorid als Katalysator beschleunigt sowohl die Additions- als auch die Substitutionsreaktion, die gekoppelt zu sein scheinen. Mit Zinntetrachlorid und Eisenchlorid als Katalysatoren findet nur die Substitutionsreaktion statt. Die Geschwindigkeit des Chlorverbrauches in Ggw. eines Gemisches von Jodchlorid und Zinntetrachlorid ist fast gleich der Summe der nach den beiden einzelnen Katalysatoren berechneten Werte. Im Licht findet nur die Addition statt; die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Quadrat der Chlorkonzentration proportional. Wahrscheinlich sind die Katalysatoren an der Rk. beteiligt. *Hz.*

Stefan Bugarszky. Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol. (Zweite Mitteilung.) Einfluß der Temperatur [4]). — In der ersten Mitteilung war der Reaktionsverlauf der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol bei 25° untersucht worden; in der zweiten Abhandlung werden die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit und des Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Temperatur	Geschwindigkeitskonstante	Gleichgewichtskonstante
0	0,006 90	0,001 98
10	0,021 0	0,003 09
20	0,064 0	0,004 02
25	0,105 2	0,004 54
30	0,182	0,004 95

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 315—317. — [2]) Ber. 32, 2416. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 513—556; Kurzer Auszug Chem. Soc. J. 83, 729. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 545—566.

Bei der Temperaturerhöhung um 10° steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um das dreifache; die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht einer Gleichung von der Form $\log x = a + bt$; die beiden Konstanten lassen sich a gleich — 2,1552 und b gleich 0,04753 berechnen. Zuletzt wird die Dissoziationswärme des Wasserstofftribromids zu 6035 cal. bestimmt, während sie aus den Daten des Vf. nach der van't Hoffschen Gleichung berechnet zu — 6026 cal. gefunden wird. *Hz.*

Kurt Arndt. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits II [1]). — Im Anschluß an seine frühere Untersuchung [2]) setzt sich Vf. mit den inzwischen veröffentlichten Angaben von Blanchard [3]) auseinander, wobei er zum Teil neues Versuchsmaterial vorbringt. Seine Ansicht, daß es sich bei der Zers. des Ammoniumnitrits um eine Rk. zwischen Ammoniumsalz und freier salpetriger Säure handelt, sieht der Vf. durch das Ergebnis von Blanchard bestätigt, daß die Zers.-Dauer unter dem Einfluß von Wassertoffionen und von freier salpetriger Säure einen meßbaren Wert erlangt. *Bdl.*

John Cannel Cain und Frank Nicoll. Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen II. Diazoverbindungen der Naphtalinreihe [4]). — Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von W. auf die folgenden Amine gemessen: α-Naphtylamin und seine Monosulfosäuren ($NH_2 = 1 : SO_3H = 2$, 4, 5 und 8), β-Naphtylamin, seine Monosulfosäure ($NH_2 = 2 : SO_3H = 6$ und 7). Disulfosäuren ($NH_2 = 2 : 2\,SO_3H = 3:6$ und 6:8), 7-Amino-α-naphtol-3-sulfonsäure und 8-Amino-α-naphtol-3:6-disulfonsäure. Die Messungen wurden meist bei 60°, einige auch bei 70 und 80° ausgeführt. Die Rk. wird kompliziert durch die Bildung eines Azokörpers, der nach Vollendung eines großen Teiles der Umsetzung hemmend wirkt. Die untersuchten Amine lassen sich in zwei Gruppen teilen. Die eine, die löslichen Diazosalze enthaltend, zeigt eine Zersetzungsgeschwindigkeit entsprechend der Gleichung $1/t \,.\, \log A/A - x = C$, die zweite, die unlöslichen Salze enthaltend, folgt in der Zersetzungsgeschwindigkeit der Gleichung $x/t = K$. Die Werte für C und K sind bei jeder Rk. zunächst konstant, erfahren aber infolge der Bildung von Azokörpern allmählich eine Verminderung. Die Tatsache, daß zuerst Konstanz der berechneten Werte zu beobachten ist, beweist, daß Diazosalz und Naphtolsulfosäure während dieser Zeit nebeneinander ohne Vereinigung bestehen, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß zur Rk. Hydrolyse des Diazosalzes nötig sein muß. *Hz.*

Henri Pottevin. Über die Umkehrbarkeit der lipolytischen Wirkungen [5]). — Das fettspaltende Ferment des Pankreas vermag Glycerin und höhere Fettsäuren zu verestern; umgekehrt wird ein Oleïn durch ein Pankreasferment wieder teilweise in Säure und Glycerin zerlegt. Es entsteht in beiden Fällen dasselbe Gleichgewicht, dessen Zus. mit dem Wassergehalt des Pankreasextraktes schwankt. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 571—583. — [2]) Daselbst **39**, 64. — [3]) Daselbst **41**, 681. — [4]) Chem. Soc. J. **83**, 206—221. — [5]) Compt. rend. **136**, 1152—1155.

Arthur Croft Hill. Umkehrbarkeit von Enzym- oder Fermentwirkung[1]). — Die synthetische Wirkung eines Maltase enthaltenden Hefeextraktes auf Glucose zeigt die Bildung zweier isomerer Biosen, von denen die eine, bis jetzt unbekannt, Revertose genannt und ausführlich beschrieben wird, während die andere aller Wahrscheinlichkeit nach Maltose ist. Eine geringe Dextrinbildung wird der Wirkung der Diastase im Hefeextrakt zugeschrieben. Takadiastase und Pankreasfermente geben bei der Einwirkung auf Glucose umkehrbare Rkk. Diese und andere Beobachtungen des Vf. und anderer Autoren machen es sehr wahrscheinlich, daß alle Fermentrkk. reversibel sind. *Hz.*

---

1) Chem. Soc. J. **83**, 578—598.

Anorganische Chemie.

Allgemeines. Komplexe Verbindungen.

Paul Rohland. Über die Darstellungsarten anorganischer Stoffe[1]. — Vf. untersucht die Bedingungen, unter welchen Grundstoffe oder Verbb. verbindungsfähig werden. Eine Änderung der Existenzbedingungen der Elemente und Verbb. kann man durch Auflösen der Stoffe in einem dissoziierenden, daher reaktionsfähigmachenden Lösungsmittel (wie H_2O), durch Lichtwellen, mit Hilfe des elektrischen Stromes, durch Steigerung der Temperatur oder durch einfaches Aneinanderbringen in gasförmiger, flüssiger oder fester Phase herbeiführen. Für jeden Fall werden Beispiele angeführt. *Op.*

C. Zenghelis. Chemische Reaktionen bei extrem hohen Temperaturen[2]. — Durch Verbrennen von Aluminium im Sauerstoffatom wurde eine solche Temperatur — etwa 4000° — erreicht, daß ein Teil des gebildeten Aluminiumoxyds sublimierte, sowie Kalk und Magnesia schmolz und verdampfte. Bei dieser hohen Temperatur vereinigt sich das Al direkt mit N und C zu Nitrid bzw. Carbid und es verbrennt in folgenden Gasen CO, CO_2, N_2O, NO sehr lebhaft. *Op.*

J. E. Petavel und R. S. Hutton. Vorläufige Mitteilung über einige elektrische Öfen und Reaktionen in ihnen unter hohem Gasdruck[3]. — In Owens College sind Versuche mit Öfen gemacht worden, die 200 atm. Binnendruck ertragen können und etwa 10 kg Material und 1000 bis 2000 l Gas fassen. Kleinere Öfen dienen zu Versuchen mit hohen Spannungen. Tonerde läßt sich unter hohem Druck durch C zu Al-Metall reduzieren, doch entsteht auch viel Al-Carbid dabei. Die Bildung von CaC_2 wird bei höherem Druck nicht erschwert. Salpetersäure aus Luft konnte man bei 100 atm. Druck nur durch Spannungen von mehreren 1000 Volts bekommen. Vff. beschreiben ein Verfahren, wie sie die verschiedenen reinen Gase, mit denen sie Versuche machten, darstellen und komprimieren. *H. D.*

F. Krafft. Verdampfen und Sieden der Metalle in Quarzglas und im elektrischen Ofen beim Vakuum des Kathodenlichtes[4]. — Vf.

---

[1] Chemikerzeit. 27, 1022—1024. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 9, 698. — [3] Ref. Chem. News 88, 218; Vortrag vor der Brit. Assoc. 1903. — [4] Ber. 36, 1690—1714.

hat früher[1]) nachgewiesen, daß das Sieden einer Fl. als „Atmosphärenbildung“ aufzufassen ist, unabhängig davon, ob der Luftdruck gleichzeitig überwunden werden muß oder nicht. Der Sdp. einer im Vakuum sd. Fl. ist von der Steighöhe der Dämpfe abhängig. Dasselbe gilt für das Sd. von Metallen. Die Versuche wurden in Quarzgefäßen und im elektrischen Platinwiderstandsofen von Heräus ausgeführt. Die Quarzgefäße, welche Temperaturen bis 1200 und 1400° ausgesetzt werden konnten, bieten neben der Durchsichtigkeit den Vorzug der vollständigen Indifferenz gegen Temperaturänderungen. Sie wurden zum Vakuum des grünen Kathodenlichtes evakuiert. Bei einer ersten Versuchsreihe wurde die zur Dest. der Metalle im Vakuum notwendige Temperatur des umgebenden Luftmantels gemessen. Folgende Resultate wurden erhalten: *Zink* liefert schon beträchtlich unter dem Smp. bei 300° im Vakuum ein merkliches Sublimat, eine flotte Dest. des gesamten Metalles trat bei 640° Außentemperatur ein. An dem geschmolzenen Zink war gut das Leidenfrostsche Phänomen zu erkennen. *Cadmium* gibt bei 322° deutlichen Beschlag und sd. flott bei 455°. Bei 474° trat Rotation des geschmolzenen Metalles und Leidenfrostsches Phänomen auf. *Selen* geht bei 380° über, *Tellur* sd. lebhaft bei 550°, nachdem sich schon bei 430° starker Beschlag gebildet hatte. *Blei* konnte bei 1160 bis 1180° überdestilliert werden, während *Zinn* bei 1100° noch nicht die geringste Verdampfung zeigte. *Antimon* geht bei 775 bis 780° über, starker Beschlag zeigte sich schon bei 670°. *Wismut* gibt den ersten Anflug bei 540°, sd. aber erst bei 1050°. *Silber* verdampft langsam schon beim Smp., merklich bei 1200°, rasch bei 1340°. Flottes Sd. dürfte bei 1400° zu erwarten sein. *Kupfer* weist geringere Flüchtigkeit auf als Silber, zeigt bei 1090° schon einen schwachen Beschlag, verdampft aber bei 1315° nur langsam. Flotte Dest. dürfte bei 1500 bis 1600° eintreten. Noch schwerer flüchtig ist das *Gold*, dessen Sdp. bei etwa 1800° beim Vakuum des grünen Kathodenlichtes liegen dürfte. Eine zweite Versuchsreihe wurde unter gleichzeitiger Messung der Innentemperatur des App. mittels eines in einer Kapillare eingeführten Thermoelementes ausgeführt. Durch verschieden tiefes Eintauchen des dest. App. in den Ofen konnte die Steighöhe der Dämpfe der unter Rückfluß sd. Metalle verändert werden. Beim *Cadmium* ließ sich qualitativ nachweisen, daß die Siedekurve im Gegensatz zu der steil ansteigenden Heizkurve (Außentemperatur) sehr flach verlief, so daß annähernd konstantes Sd. anzunehmen ist. Für das *Zink* beträgt der Sdp. für eine Steighöhe von 60 mm 545°, für 100 mm 553°, für 135 mm 560°. *Wismut* sd. bei 60 mm Steighöhe bei 993 bis 995°, 90 mm 1013 bis 1015°, 135 mm 1045°. *Antimon* geht bei 735° über. Blei sd. bei 1140 bis 1142°, bei einer Erhöhung der Steighöhe um 45 mm, 30° höher. Zu jedem Versuche der zweiten Reihe wurden etwa 20 bis 30 g des betr. Metalles verwandt. Die Evakuierung erfolgte mit der vom Vf. modifizierten v. Baboschen Pumpe. *W. H.*

Ferdinand Glaser. Über Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom[2]). — Die Oxyde wurden, abgewogen, in einem elektrischen Platinwiderstandsofen mit allmählicher Steigerung der Temperatur er-

[1]) Ber. **32**, 1623; JB. f. 1899, S. 22. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 1—35.

wärmt, bis scharf getrocknetes Kobaltchlorid durch Rotfärbung den Beginn der Rk., die Wasserbildung, anzeigte. Die Temperatur wurde sodann an einem Galvanometer abgelesen und bis zur Gewichtskonstanz konstant gehalten. Das Resultat der Untersuchung ist, daß die Reduktion eines jeden Metalloxyds bei einer ziemlich bestimmten Temperatur, der Reduktionstemperatur, beginnt, ferner, daß bei verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls erst die höchste, dann bei einer höheren Temperatur die nächst tiefere Stufe reduziert wird. Es wurden die Reduktionstemperaturen bestimmt der Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Bleis, Cadmiums, Nickels, Kobalts, Eisens, Mangans, Zinks und auf Grund der verschiedenen Reduktionstemperaturen eine analytische Bestimmung einzelner Metalloxyde nebeneinander ausgeführt. *L.*

Irving W. Fay und Albert F. Seeker. Reduzierbarkeit einiger Metalloxyde durch Wasserstoff und Kohlenoxyd[1]). — *Silberoxyd* wird schon unter 0° durch Wasserstoff langsam red. Wurde ein Rohr mit Silberoxyd bei 0° mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt, so sank der Druck in sechs Stunden um 5,6 mm, in 12 Tagen um 107,2 mm. *Goldoxyd* wird schneller red. Die Druckabnahme betrug hier in sechs Stunden 67,8 mm. Von den *Quecksilberverbindungen* wird Quecksilberoxydul erst bei 80°, gelbes Quecksilberoxyd bei 50°, rotes bei 115° durch Wasserstoff red. Kohlenoxyd wirkt weit energischer als Wasserstoff. Bei 0° werden red. Silberoxyd, Goldoxyd, Quecksilberoxydul und gelbes Quecksilberoxyd. Rotes Quecksilberoxyd wird erst bei 95° durch Kohlenoxyd red. Vff. schließen hieraus auf eine chemische Verschiedenheit von gelbem und rotem Quecksilberoxyd. *Bdl.*

C. A. Lobry de Bruyn. Die Hydrate des Nickelsulfats und der Methylalkohol[2]). — Der Vf. hat früher[3]) beobachtet, daß mehrere Hydrate sich in Methyl- und Äthylalkohol reichlich lösen, daß aber diese Lsgg. sehr labil sind und von selbst oder auf Zusatz von etwas W. Kristalle ausscheiden. Aus Lsgg. von Nickelsulfathydraten in Methylalkohol scheidet sich auf Zusatz von W. oder spontan eine Verb. $NiSO_4 . 3 H_2O . 3 CH_4O$ aus. In Fortführung dieser Untersuchungen bestimmte Vf. die Löslichkeiten der Verbb. $NiSO_4 . 7 H_2O$, $NiSO_4 . 6 H_2O$, beide Modifikationen, $NiSO_4 . 4 H_2O$ und $NiSO_4 . 3 H_2O . 3 CH_4O$. Am leichtesten l. ist das Heptahydrat, am wenigsten l. das Tetrahydrat; das instabile Hexahydrat ist leichter l. als das stabile. Die Farbe der Lsgg. ist intensiver grün als die der wäss. Lsgg. Bei abnehmender Konzentration des Methylalkohols in dessen Mischungen mit W. sinkt die Löslichkeit der Hydrate bis zu einem Minimum. Für das Heptahydrat sind die Löslichkeiten in 100 %igem Methylalkohol 16,8, in 80 %igem (Minimum) 0,653, in Wasser 26,4. Auch die Löslichkeit des Salzes $NiSO_4 . 3 H_2O . 3 CH_4O$ geht bei abnehmendem Alkoholgehalt durch ein Minimum, von 3,72 bei 100 Proz. Alkohol, zu 0,455 bei 95 Proz. zu 1,93 bei 85 Proz. Die Konzentration von 84 Proz. Methylalkohol ist bei 14° die kritische; bei höherer Konzentration ist in Berührung mit der Lsg. das Alkoholhydrat, bei niederer das Hydrat stabil. *Bdl.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 641—647. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 407—420. — [3]) Daselbst **11**, 112; JB. f. 1892, S. 194.

C. A. Lobry de Bruyn und C. L. Jungius. Über den Zustand, in welchem sich die Hydrate des Nickelsulfats in methylalkoholischer Lösung befinden[1]). — Es wurde zunächst festgestellt, daß 1 Proz. W. im Methylalkohol dessen Sdp. konstant um 0,281° erhöht. Dann wurde in Methylalkohol das Heptahydrat des Nickelsulfats gelöst. Die Siedepunktserhöhung war größer, als wenn das Salz als ganzes gelöst bliebe. Unter der Annahme, daß das Nickelsulfat nur geringe elektrolytische Dissoziation in diesen Lsgg. zeigt, welche Annahme in einer anderen Versuchsreihe experimentell begründet wurde, ergibt sich, daß das Salz noch 6 Mol. W. abgespalten haben muß, also als $NiSO_4 . H_2O$ in der Lsg. vorhanden ist. Analog verhält sich das Hexahydrat so, wie wenn 5 Mol. W. abgespalten wären, und das Salz $NiSO_4 . 3\,CH_4O . 3\,H_2O$ so, wie wenn 2 Mol. W. abgespalten wären. (Die Abspaltung von Methylalkohol kann natürlich den Sdp. des Methylalkohols nicht beeinflussen.) Immer ergibt sich, daß das Nickelsulfat im Methylalkohol als Hydrat mit 1 Mol. W. gelöst ist. Wenn aber schon in Methylalkohol Hydrate beständig sind, so ist das in rein wäss. Lsgg. noch mehr wahrscheinlich. *Bdl.*

C. A. Lobry de Bruyn und C. L. Jungius. Über die elektrische Leitfähigkeit der Hydrate des Nickelsulfats in methylalkoholischer Lösung[2]). — Die Hydrate des Nickelsulfats lösen sich reichlich in Methylalkohol. Es scheidet sich aber aus der Lsg. nach einiger Zeit spontan das Salz $NiSO_4 . 3\,CH_4O . 3\,H_2O$ ab. Es schien möglich, daß die Umwandlung des einen Salzes in das andere in der *Lsg.* Zeit erfordert. Das mußte sich durch eine Änderung der Eigenschaften der Lsgg. zeigen. Frühere Versuche hatten ergeben, daß das spez. Gew. der Lsgg., die frisch aus den Hydraten hergestellt werden, sich beim Stehen nicht ändert, solange keine Salzausscheidung stattfindet. Vff. fanden ferner, daß auch die Leitfähigkeit der Lsgg. unverändert bleibt. Die Zustandsänderung erfolgt also nicht in der Lsg. Es wurde ferner versucht, den Grad der elektrolytischen Dissoziation des Nickelsulfats in methylalkoholischer Lsg. festzustellen. Die Lsgg. wurden teils durch Methylalkohol, teils durch solche Gemische aus Methylalkohol und W. verdünnt, wie sie durch Abspaltung des Kristallwassers bei Herstellung der Ausgangslösung in die Fl. gelangen. Es ergab sich, daß die molekulare Leitfähigkeit in allen Fällen bis zur Verdünnung 128 mit steigender Verdünnung *fällt*. Dann steigt sie wieder; aber nur wenig, so daß ein Wert für μ_∞ nicht bestimmt werden konnte. Jedenfalls ist die elektrolytische Dissoziation sehr gering, etwa $^1/_{20}$ so groß wie in W. *Bdl.*

C. A. Lobry de Bruyn. Transportieren die Ionen das Lösungsmittel bei der Elektrolyse[3])? — Vf. versuchte die Entscheidung der Frage, ob die Ionen als Hydrate in den Lsgg. vorhanden sind, durch Messung der Überführung von Silbernitrat in verschiedenen Gemischen von W. und Methylalkohol. Es ergab sich, daß das Verhältnis von Methylalkohol zu Wasser an keiner Elektrode durch die Elektrolyse geändert wurde. Das hätte allerdings auch dadurch bewirkt sein können, daß jedes Ion eine gleiche Menge W., oder Methylalkohol oder

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 421—425. — [2]) Daselbst, S. 426—429. — [3]) Daselbst, S. 430—433.

der Mischung transportiert. Da aber das sehr unwahrscheinlich ist, bleibt der Schluß, daß die Ionen sich für sich allein ohne Lösungsmittel durch die Fl. bewegen. *Bdl.*

D. Strömholm. Quecksilberchlorid und Wasser[1]). — Es wurde die Löslichkeit in reinem und wasserhaltigem Äther von Quecksilberchlorid und von gewissen komplexen Salzen untersucht, die bei Berührung mit Äther zerfallen und nur Quecksilberchlorid in die Lsg. schicken. Durch die Ggw. von W. in dem Äther wird dessen Lösungsvermögen für Quecksilberchlorid vermehrt. Man kann nun durch Anwendung verschiedener Komplexverbindungen die aktive Masse des freien Quecksilberchlorids und durch Variierung des Wassergehaltes des Ä. dessen Masse ändern und an der Hand des Massenwirkungsgesetzes prüfen, ob die durch den Wasserzusatz in allen Fällen bewirkte Löslichkeitserhöhung auf die Bildung eines in Ä. gelösten *Hydrats des Quecksilberchlorids* zurückzuführen ist. Das ist in der Tat der Fall; es konnte aber eine einfache Formel für ein solches Hydrat nicht ermittelt werden, wahrscheinlich weil mehrere solcher Verbb. nebeneinander in der Lsg. vorhanden sind. *Bdl.*

D. Strömholm. Über Molekularverbindungen von Jod[2]). — In analoger Weise wie im obigen Beispiele läßt sich auch nachweisen, ob Jod mit gewissen Stoffen in ätherischer Lösung Molekularverbindungen bildet. Es wurde das Verhältnis der Löslichkeiten von Jod in wasserfreiem Äther bestimmt, wenn einmal freies Jod, das andere Mal Tetramethylammoniumenneajodid, $(CH_3)_4NJ_9$, Bodenkörper war. Letzteres geht nicht für sich in Lsg., sondern spaltet nur eine gewisse Menge freien Jods ab. (Man kann es also wie eine zweite Modifikation des freien Jods betrachten.) Sodann wurden zum Äther W., Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol oder Jodmethyl gesetzt und es wurden wieder die Löslichkeiten des freien Jods bzw. des Jods aus dem Enneajodid bestimmt. Wenn der Zusatz sich mit dem gelösten Jod nicht verbindet, sondern nur rein physikalisch das Lösungsvermögen des Äthers ändert, mußte der Zusatz das Verhältnis der Löslichkeiten von freiem Jod und Enneajodid unverändert lassen. Das war in der Tat bei Zusätzen von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Jodmethyl der Fall; diese Stoffe bilden also keine in der Lsg. beständige Additionsverbb. mit Jod. Dagegen wird durch den Zusatz von W. und Alkohol das Löslichkeitsverhältnis geändert, woraus hervorgeht, daß Jod mit W. und Alkohol gelöste Additionsverbb. bildet. Gleiches läßt sich auch für Jod und Äther nachweisen. Es ist bemerkenswert, daß die Fll., welche sich in Äther mit Jod nicht verbinden, für sich das Jod mit violetter Farbe lösen, während W., Alkohol und Äther Jod mit brauner Farbe lösen. Man wird also die Verschiedenheit der Farbe der Jodlsgg. darauf zurückführen können, daß die violetten Lsgg. freie Jodmoleküle, die braunen Jodmolekularverbb. enthalten. — Schwefel zum Schwefelkohlenstoff gesetzt, ändert das Löslichkeitsverhältnis der beiden Jodmodifikationen nicht, woraus hervorgeht, daß auch Schwefel sich mit Jod in der Schwefelkohlenstofflsg. nicht verbindet. *Bdl.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 63—73. — [2]) Daselbst, S. 721—732.

Wilhelm Vaubel. Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Kali- und Natronlauge vom Wassergehalt [1]). — Die Haltbarkeit von Kaliummanganat in Wasser ist abhängig von einer ganz bestimmten Minimalkonzentration an Alkali. Geringe Mengen Soda bewirken die Umwandlung von Manganat in Permanganat und selbst bei 17 Proz. Na_2CO_3 findet diese Umsetzung statt. NaCl bis zu 25 Proz. verhindert sie nicht, sondern verlangsamt sie nur. Eine gesättigte Lsg. von $Ca(OH)_2$ verhindert die Umwandlung, Na_2HPO_4 bewirkt dies nicht. Kaliumpermanganat verhält sich umgekehrt wie Manganat. Es ist in einer wässerigen Lösung sowie in einer NaOH bis zu 27,8 Proz. beständig; in einer konzentrierteren tritt Grünfärbung ein. Dieses Verhalten kann Vf. nur durch eigenartige Verhältnisse infolge der Konzentration der Laugen erklären. Die Versuche mit NaCl und Na_2CO_3 sollen beweisen, daß das spez. Gew. ohne Ursache ist. Vf. hat weiter untersucht, ob bei Pyrogallol und verwandten Körpern durch die Verschiedenheit der Konz. des Alkalis die Gesamtaufnahme an O verschieden ist. Auch hier ergeben sich Unterschiede je nach der Konz. des Alkalis. Vf. schließt aus seinen Versuchen, daß die Reaktionsfähigkeit der Natronlauge von ihrer Konz. abhängig ist und demgemäß Hydrat- oder Komplexbildung eine große Rolle bei diesen Rkk. spielen. *Op.*

Wilhelm Vaubel. Über den Nachweis der Hydratbildung mit Hilfe der Bestimmung der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln [2]). — Vf. bespricht zunächst das sog. Henrysche Gesetz und teilt, bezugnehmend auf die Mitteilung von A. Hantzsch und A. Vagt [3]), seine eigenen Versuche mit, die speziell sich mit der Feststellung des Verteilungsverhältnisses von Phenolen und Aminen der aromat. Reihe bei Anwendung von H_2O einerseits und Ä., Bzl., CCl_4 andererseits befassen. Berücksichtigt sind Phenol, m-Kresol, Resorcin, Anilin und p-Toluidin. Die Gehaltsbestimmung wurde in allen Fällen in der wäss. Lsg. mittels der Bromierungsmethode ausgeführt. Abweichungen erklärt Vf. durch Hydratbildung, wie dies auch die oben genannten Forscher getan haben. *Tr.*

H. Euler. Über komplexe Ionen des Zinks und Cadmiums [4]). — Durch Messung der Löslichkeit von Zink- und Cadmiumhydroxyd in Ammoniak verschiedener Konz., sowie durch Messung von Konzentrationsketten zwischen Zink- bzw. Cadmiumelektroden in den Lsgg. ihrer Sulfate einerseits, den Lsgg. der Hydroxyde in Ammoniaklsgg. andererseits wurde festgestellt, daß sich Zinkhydroxyd weit stärker in Ammoniak löst als Cadmiumhydroxyd, daß also der Komplex $Zn(NH_3)_4.(OH)_2$ weit stabiler ist, als der Komplex $Cd(NH_3)_4(OH)_2$. Durch Konzentrationsketten wurde ferner festgestellt, daß der Komplex $Zn(CN)_4''$ etwa dieselbe Stabilität hat wie der Komplex $Cd(CN)_4''$. Beides widerspricht der von Abegg und Bodländer [5]) aufgestellten Regel, daß die Komplexe der edleren Metalle im allgemeinen stabiler sind als die der unedlen. Einen analogen Widerspruch bietet die größere Beständig-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 389—391. — [2]) J. pr. Chem. [2] 67, 473—479. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 705. — [4]) Ber. 36, 3400—3406. — [5]) JB. f. 1899, S. 293.

keit der komplexen Kupfercyanverbb. und Kupferammoniakverbb. gegenüber den Silberverbb. Der Vf. greift aus diesem Grunde diese Regel und die Theorie der Valenz von Abegg[1]) an. *Bdl.*

R. Abegg. Über Komplexbildung. Antwort auf Herrn Eulers Kritik[2]). — Gegen die oben wiedergegebenen Ausführungen wendete Vf. ein, daß die bekämpfte Regel sich nicht auf die Haftintensitäten der Metalle, sondern auf ihre Verwandtschaften zum Elektron bezieht, die sich aus den Haftintensitäten nicht sicher ergeben. Es ist übrigens Zink wahrscheinlich viel edler, als es nach seiner Lösungstension zu sein scheint, da die Lsgg. auch der einfachen Salze komplexe Zinkionen enthalten. Das gegen die Regel sprechende Zahlenmaterial hat Euler allein hervorgehoben und die sehr vielen vorher nicht erkannten durch die Anschauungen von Abegg und Bodländer erklärten Regelmäßigkeiten nicht genügend berücksichtigt. Als Arbeitshypothese hat die Regel jedenfalls schon zur Ermittelung von vielem Beobachtungsmaterial Veranlassung gegeben und dadurch ihren Wert erwiesen. *Bdl.*

G. Bodländer. Über einige komplexe Metallverbindungen[3]). — Es wird über die Ergebnisse von Untersuchungen von Eberlein und Kunschert berichtet, in denen hauptsächlich auf Grund von Messungen von Konzentrationsketten über die Formeln der folgenden Komplexionen, ihre Beständigkeiten und ihre freien Bildungsenergien berichtet wird: $Ag(S_2O_3)'''$, $Ag(S_2O_3)'''''$, $Ag(CN)_2'$, $Ag(CN)_3''$, Ag_2J_4'' bis AgJ_4''', $Ag(CNS)_2'$, $Ag(CNS)_4'''$, $Hg(CN)_4''$, $Au(CN)_2'$, $Cu(CN)_3''$, $Cu(CN)_4'''$, $Zn(CN)_3'$, $Zn(CN)_4''$, $HZnO_2'$, $Zn(C_2O_4)_2''$, $Zn(C_2O_4)_3''''$. Auch werden die Formeln für die Spannungen der Metalle gegen Lsgg. dieser Komplexe in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen der Lsgg. an den Komplexionen und den einfachen Anionen mitgeteilt. Es wird gezeigt, wie aus diesen Formeln oder den analogen für die Bildungsenergien die gegenseitige Verdrängung dieser Metalle und des Wasserstoffs, die Umsetzungen zwischen komplexen Salzen u. s. w. exakt abgeleitet werden können, so daß diese Formeln dazu dienen können, nicht nur ein qualitatives, sondern auch ein quantitatives Bild von Rkk. zwischen Metallen und Metallsalzen zu geben, welches gestattet, Gleichgewichte zu berechnen, die direkt gar nicht gemessen sind. Die Beobachtungen ergeben neben einzelnen Abweichungen von dem, was nach der Regel von Abegg und Bodländer[4]) vorauszusehen war, auch mancherlei Bestätigungen. Es wird gegenüber Euler[5]) hervorgehoben, daß seine Einwände nicht ganz gerecht waren, sondern einseitig ausgewählt, und daß es vor allem darauf ankommt, an der Hand der aufgestellten Regel das ganze Gebiet der Chemie zu durchmustern. Erweist sich dann die Regel als wertlos, so ist es Zeit sie aufzugeben; sie hat aber dann immerhin einen wenn auch vorübergehenden Wert gehabt, da sie Untersuchungen gefördert hat, die für die Theorie chemischer, insbesondere auch analytisch und technisch wichtiger Prozesse wichtig sind. Zurzeit überwiegt die Anzahl der durch die Regel zusammenfaßbaren Erscheinungen die Ausnahmen ganz bedeutend. Reicht die Regel allein nicht aus, *alle* Einzelerscheinungen einheitlich zusammenzufassen, so weist sie ähnlich wie

---

[1]) Dieser JB., S. 13. — [2]) Ber. 36, 3684—3687. — [3]) Daselbst, S. 3933—3945. — [4]) JB. f. 1899, S. 293. — [5]) Dieser JB., S. 246.

das periodische System auf einen inneren Zusammenhang zwischen Tatsachen hin, der vorher nicht erkannt war, so daß es durch sie vielleicht doch einmal möglich wird, das zugrunde liegende, durch andere Umstände zurzeit verschleierte Gesetz aufzufinden. *Bdl.*

Robert Hofmann. •Kann man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuregemischen auf Komplexbildung schließen [1])? — Es wurden zunächst die Leitfähigkeiten von Gemischen, wie $H_2SO_4 + H_3PO_4$, $H_2SO_4 + HCl$, $H_2SO_4 + HJO_3$, $HCl + HBr$ bei hohen Konzz. gemessen und mit der Summe der Leitfähigkeiten der reinen Lsgg. von entsprechender Konz. verglichen. Es ergab sich kein deutliches Anzeichen einer Komplexbildung. Dann wurden für zwei Säuren die isohydrischen Konzz. nach der Leitfähigkeitsmethode aufgesucht. Bei Vermischung zweier isohydrischer Lsgg. in wechselndem Verhältnis muß die Leitfähigkeit sich nach einem Satz von Arrhenius nach der Mischungsregel berechnen lassen. Wenn aber Komplexbildung eintritt, muß der beobachtete Wert von dem berechneten abweichen. $HCl + HBr$, $HCl + H_2SO_4$, $HBr + H_2SO_4$, $H_2SO_4 + H_2CrO_4$ ergaben in der Tat sehr nahe die nach der Mischungsregel berechneten Werte. $HCl + H_2CrO_4$ zeigte aber eine erheblich kleinere Leitfähigkeit, was mit der B. der Chlorochromsäure zusammenhängt. *Bdl.*

Friedrich Auerbach. Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung [2]). — Vf. faßt die Ergebnisse seiner Untersuchung wie folgt zusammen: Arsenige Säure ist in Amylalkohol löslich; zwischen diesem und Wasser verteilt sie sich im konstanten Verhältnis 1 : 5,47. Arsenitionen treten mit überschüssiger, arseniger Säure zu einbasischen Diarsenitionen und wahrscheinlich auch noch zu höheren Komplexen zusammen. Der Vorgang ist umkehrbar und führt zu Gleichgewichten. Die Tendenz zur Komplexbildung ist nur mäßig groß, so daß bei 25° und 0,2 n $HAsO_2$-Überschuß noch mindestens die Hälfte des Salzes als Monoarsenit vorhanden ist. Die diarsenige Säure ist eine stärkere Säure als die einfache, aber in freiem Zustande nur in sehr geringer Konz. existensfähig. Für bimolekulare selbstkomplexe Säuren gilt der Satz: Die elektrolytische Dissoziationskonstante der komplexen Säure verhält sich zu der der einfachen, wie Komplexzerfallkonstante der Säure zu der ihres Anions. — Borationen treten mit überschüssiger Borsäure zu Polyborationen verschiedener Art zusammen. Der Vorgang ist umkehrbar und führt zu Gleichgewichten. Die Tendenz zur Polyboratbildung ist so groß, daß schon bei relativ geringem Säureüberschuß nur mehr ein kleiner Prozentsatz des Salzes als Monoborat vorhanden ist. Der Komplextypus der Polyborate hängt von der Borsäurekonzentration ab. Bei Ggw. gesättigter Borsäurelösungen bei 25° enthalten die Komplexe durchschnittlich 5 At. Bor auf 1 Elektron, in verd. Borsäurelösungen weniger. Die Polyborsäuren sind stärker als Monoborsäuren und als arsenige Säure, aber in freiem Zustande bei niederer Temperatur nur in geringer Konz. existenzfähig. Bei der Mischung von Borsäure, arseniger Säure und zur Sättigung ungenügenden Mengen NaOH stellen sich komplizierte Gleichgewichte zwischen den beiden einfachen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 584—588. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 353—377.

Säuren, mehreren komplexen Säuren und ihren Salzen ein. Das Mengenverhältnis des Gesamtborats zum Gesamtarsenit ist daher nicht mehr dem Mengenverhältnis der beiden einfachen Säuren proportional, sondern hängt von dem Grade der Komplexbildung beider Säuren in gesetzmäßiger Weise ab. *Op.*

A. Werner. Die Ammoniumsalze als einfachste Metallammoniake [1]). — Vf. hat schon früher [2]) darauf hingewiesen, daß die Ammoniumsalze den Ammoniakverbb. der Metallsalze analog seien, und daß in ihnen das Ammoniakmolekül an das Wasserstoffatom durch eine Nebenvalenz gebunden sei. Das führt zu dem Schluß, daß, ebenso wie ein Metallsalz mehrere Ammoniakmoleküle addieren kann, auch ein Säurewasserstoff mehrere Ammoniakmoleküle aufnehmen kann. In der Tat sind zahlreiche Verbb. dieser Art schon früher beschrieben, z. B. $HCl(NH_2OH)_2$, $HBr.2NH_3$ u. s. w. Eine große Anzahl analoger Verbb. ist von Wheeler und Walden [3]) untersucht worden. Vom Vf. wurden dargestellt die Verbb. der Säureamide $(HCONH_2)_4.H_2PtCl_6$, $(CH_3CONH_2)_2.HBr$, $(CH_3CONH_2)_2.HJ$, $(CH_3.CH_2.CO.NH_2).HBr$, Phtalimidinsalze $C_8H_7ON.HCl$, $C_8H_7ON.HBr$, $(C_8H_7ON)_2.HBr.Br_2$, $(C_8H_7ON)_2.HJ.J_2$, Methylphtalimidinsalze $(C_8H_6ON.CH_3)_2.HBr$, $(C_8H_6ON.CH_3)_2.HJ.J_2$. Im Anschluß an die Untersuchungen von Willstaetter [4]) beleuchtet Vf. im Sinne seiner Ammoniumtheorie auch die Konstitution der Betaïne. *Bdl.*

Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm. Über die Thiocarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze [5]). — Durch die ausgeführten Versuche sollte die Fähigkeit *einwertiger Metalle* zur Komplexbildung näher studiert werden. I. *Kupferverbb.* 1. *Cuprotrithiocarbamidchlorid*, $[Cu(CSN_2H_4)_3]Cl$, aus CuCl oder $CuCl_2$ und überschüssigem CSN_2H_4; große, weiße Prismen, wasserl. Wird aus seiner Lsg. durch Chloride unverändert gefällt. Das elektr. Leitvermögen (μ) nimmt mit Verdünnung stark zu. — 2. *Cupromonothiocarbamidchlorid*, $[Cu(CSN_2H_4)]Cl.{}^1/_2H_2O$, aus CSN_2H_4 und überschüssigem CuCl; verfilzte Nadeln, in W. unl. Verbindet sich mit 1. zu 3. *Cuprodithiocarbamidchlorid*, $[Cu(CSN_2H_4)_2]Cl$, prismatische Nadeln in Drusen. — 4. *Cuprotrithiocarbamidbromid*, $[Cu(CSN_2H_4)_3]Br$, entsteht wie 1; sechsseitige weiße Kristalle; zeigt in Lsg. abnormes Steigen von μ. Durch Zusatz von HBr zur wäss. Lsg. entsteht 5. *Cupromonothiocarbamidbromid*, $[Cu(CSN_2H_4)]Br.4H_2O$, verfilzte Nadeln. — 6. *Cuprotrithiocarbamidjodid*, $[Cu(CSN_2H_4)_3]J$, aus CuJ und CSN_2H_4; wasserklare, sechsseitige Kristalle, in W. wl., in A. ll. Abnorme Steigerung von μ. — 7. *Cuprodithiocarbamidcyanid*, $[Cu(CSN_2H_4)_2]CN.H_2O$, weiße, glänzende Nadeln. Ein Rhodanid war nicht zu erhalten. — 8. *Cuprothiocarbamidnitrat*, $[Cu_2(CSN_2H_4)_5](NO_3)_2.2H_2O$, weiße Nadeln, sehr zersetzlich. — 9. *Cuprothiocarbamidsulfat*, $[Cu_2(CSN_2H_4)_5]SO_4.2H_2O$, konnte auf verschiedenen Wegen erhalten werden, mikroskopische Nadeln, leicht zersetzlich. — 10. *Cuprothiocarbamidhydroxyd* wurde nur in Lsg. (aus dem Chlorid) erhalten, sehr zersetzlich. — 11. *Cuprotrithiocarb-*

---

[1]) Ber. **36**, 147—159. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 267; JB. f. 1893, S. 412. — [3]) Amer. Chem. J. **18**, 86; JB. f. 1896, S. 1107. — [4]) Ber. **35**, 2756. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 62—81.

amidoxalat, $[Cu(CSN_2H_4)_3]_2C_2O_4$, gelbliche Kristalltafeln. — 12. *Cuprotrithiocarbamidphosphat*, $[Cu(CSN_2H_4)_3]_2HPO_4$, weiße Nadeln. — 13. *Cuprotrithiocarbamidarsenat*, $[Cu(CSN_2H_4)_3]_2 . HAsO_4$, weiße Nadeln. — II. *Silberverbb.* Silberhalogenide bilden keine Trithiocarbamidverbb., dagegen sind bereits Dithiocarbamidverbb. bekannt. 1. *Silbermonothiocarbamidcyanid*, $[Ag(CSN_2H_4)CN$, glänzende, weiße Kristallschuppen, sehr zersetzlich. — 2. *Silberthiocarbamidsulfat*, $[Ag_2(CSN_2H_4)_5]SO_4 . 2H_2O$, weiße Nadeln, zersetzlich. — 3. *Silbertrithiocarbamidphosphat*, $[Ag(CSN_2H_4)_3]_2HPO_4$, weiße Nadeln. — III. *Thalliumverbb.* 1. *Thallothiocarbamidchlorid*, $[Tl(CSN_2H_4)_4]Cl$, fein verfilzte Nadeln. — 2. *Thallothiocarbamidbromid*, $[Tl(CSN_2H_4)_4]Br$, dem Chlorid sehr ähnlich. — 3. *Thallothiocarbamidsulfat*, $[Tl_2(CSN_2H_4)_7]SO_4 . 2H_2O$. — 4. *Thallothiocarbamidnitrat*, $[Tl(CSN_2H_4)_4].NO_3$. — 5. *Thallothiocarbamidcarbonat*, $[Tl(CSN_2H_4)_4]_2CO_3$. — IV. *Alkaliverbb.* Verbb. von Ammoniumhalogeniden mit Thioharnstoff sind bereits bekannt. Neu sind die folgenden Verbb. *Ammoniumtetrathiocarbamidnitrat*, $[NH_4(CSN_2H_4)_4]NO_3$, aus Alkohol in verfilzten Nadeln, wird durch W. z. T. zersetzt. — Thioharnstoffverbb. ließen sich auch von den Halogeniden und Nitraten aller Alkalimetalle darstellen, analysiert sind nur die folgenden: *Kaliumtetrathiocarbamidjodid*, $[K(CSN_2H_4)_4]J$. — *Cäsiumhexathiocarbamidchlorid*, $[Cs(CSN_2H_4)_6]Cl$. — Alle beschriebenen Verbb. sind zu betrachten als Salze komplexer Kationen $R(CSN_2H_4)_x$, die den Metallamminen analog sind. Die Anwendung der Wernerschen Systematik ist nicht durchgehend möglich. Besonders auffallend ist die Komplexbildung bei den stark positiven Alkalimetallen, die sonst keine oder wenig Neigung zur Komplexbildung zeigen. — In verd. Lsgg. wird das Leitvermögen von Alkalisalzen durch Zusatz von Thioharnstoff nur wenig beeinflußt; dagegen ließ sich in konz. Lsgg. der Alkalisalze eine erhebliche Verminderung des Leitvermögens konstatieren, die ihr Maximum (etwa 12 Proz.) erreichte, wenn pro Mol. Alkalisalz 3 Mol. Thioharnstoff vorhanden waren. — Auch *Ammonsulfat*, dessen Komplexsalz nicht isoliert werden konnte, zeigte diesen Rückgang des Leitvermögens bei Zusatz von Thioharnstoff. *Kpl.*

Volkmar Kohlschütter. Zur Kenntnis der Thioharnstoffmetallsalze[1]. — Im Gegensatz zu Rosenheim und Loewenstamm (R. u. L.) (vgl. das vorstehende Ref.) ist der Vf. der Ansicht, daß man sich bestimmte Vorstellungen über die Konstitution der Thioharnstoffmetallsalze, besonders der Kupferverbb., machen kann. $CuCl . 3CSN_2H_4$ enthält das einwertige komplexe Kation $Cu(CSN_2H_4)_3$, wie aus den Umsetzungen mit Neutralsalzen und Säuren hervorgeht, bei denen vielfach Salze mit demselben Kation erhalten werden. Die von R. und L. konstatierte abnorme Steigerung des Leitvermögens mit der Verdünnung ist z. T. darauf zurückzuführen, daß in verd. Lsg. das Kation $[Cu(CSN_2H_4)_2H_2O]$ entsteht, das aus verd. Lsg. durch KNO_3 als Nitrat gefällt werden kann. Ein Mischsalz des letzteren Kations ist das von R. und L. beschriebene Sulfat $[Cu(CSN_2H_4)_3][Cu(CSN_2H_4)_2H_2O]SO_4 . H_2O$. Außerdem treten in verd. Lsgg. der Trithiocarbamidmetallsalze noch Polymerisationen auf, denn durch KNO_3 ließ sich außer $Cu_2[(CSN_2H_4)_3$

[1]) Ber. **36**, 1151—1157.

$(CSN_2H_4)_2H_2O](NO_3)_2$ (prismatische Nadeln, Smp. 86 bis 88°) noch isolieren $Cu_3[(CSN_2H_4)_7(H_2O)_2](NO_3)_3$, schimmernde Blättchen, Smp. 96°. — Das von R. und L. durch Zusammenkristallisieren der Salze mit 3 und 1 Mol. Thioharnstoff erhaltene $CuCl.2CSN_2H_4$ entsteht auch bei Zusatz von HCl zu einer Lsg. von $CuCl.3CSN_2H_4$. Es hat Smp. 165°. Beim Kochen mit W. oder durch konz. HCl entsteht ein watteähnlicher Stoff mit 1 Mol. CSN_2H_4, der noch die Eigenschaften von CuCl zeigt. Aus seiner Lsg. in HCl fällt $CuCl.CSN_2H_4.{}^1/_2H_2O$ beim Verdünnen aus, das aufzufassen ist als $Cu[CSN_2H_4.Cl_2].Cu[CSN_2H_4.H_2O]$, also als Salz einer *Thioharnstoffcuprochlorwasserstoffsäure.* Diese Auffassung wird gestützt durch die Existenz zweier isomerer Quecksilberverbb. $HgCy_2.(CSN_2H_4).{}^1/_2H_2O$, von denen die eine (rhombische Tafeln) als $[Hg(CSN_2H_4)_2.H_2O]Cy_4Hg$, die andere (atlasglänzende Schüppchen) als $[Hg(CSN_2H_4)H_2O]Cy_4Hg(CSN_2H_4)$, d. h. als Salz einer *Thioharnstoffmercuricyanwasserstoffsäure* mit einem Thioharnstoffquecksilberkation anzusprechen ist. — Die Cuproverbb. lassen sich in folgende Reihe ordnen: 1. CuCl; 2. $[CuCl_3]H_2$; 3. $[Cu(CSN_2H_4)Cl_2]H$; 4. $[Cu(CSN_2H_4)_2Cl]$; 5. $[Cu(CSN_2H_4)_3]Cl$; 6. $[Cu(CSN_2H_4)_2H_2O]Cl$. Durch Eintritt von 1 Mol. CSN_2H_4 in den Komplex $[CuCl_3]H_2$ entsteht ein einwertiges Anion, durch 2 Mol. eine indifferente Verb.; durch 3 Mol. oder durch 2 Mol. und 1 H_2O entstehen Kationen. — Als Koordinationszahl des Cuproatoms ist 3 anzunehmen. *Kpl.*

Julius Sand. Anorganische Additionsverbindungen ungesättigter Substanzen [1]). — Nach Thiele müssen Doppelbindungen im allgemeinsten Sinne anziehende Kräfte besitzen, die genannter Autor als Partialvalenzen bezeichnet. Bei Additionsvorgängen soll erst eine Molekülkombination erfolgen, die sich dann in die wirkliche Valenzverb. umlagert. Die Arbeit des Vf. bezweckte nun, bei Additionen an ungesättigte Verbb. die den wirklichen Valenzverbb. vorausgehenden isomeren Molekülvereinigungen in Substanz zu fassen. Vf. hat solche eigentümliche Isomerieerscheinungen beobachtet, als die Additionen von Metallsalzen an einfache Mol. mit Doppelbindungen, nämlich an O=O, N=O und Äthylenderivate studiert wurden. In dieser Arbeit werden nur auf Grund des in anderen Mitteilungen enthaltenen experimentellen Materials theoretische Betrachtungen über die Konstitution solcher Additionsverbb. angeführt. Es handelt sich hierbei 1. um Verbb. von Hg-Salzen mit C_2H_4 und mit dessen substituierten Homologen, 2. Verbb. von Kobalto-Ammoniaksalzen mit O und 3. Verbb. von Kobaltammoniaksalzen mit NO. Eine im Sinne der Thieleschen Theorie zu erklärende Isomerieerscheinung ist bei gew. Verbb. der Klasse 1 und am besten bei denjenigen der 3. Klasse zu beobachten. *Tr.*

Carl Renz. Über Verbindungen von Metallhaloiden mit organischen Basen [2]). — *Indiumverbb. Indiumchlorid-Pyridin*, $InCl_3.3C_5H_5N$, aus A. in feinen, weißen Nadeln; haltbar, nicht hygroskopisch, unl. in Ä. — *Indiumchlorid-Pyridinchlorhydrat*, $InCl_3.3(C_5H_5NHCl)$, glänzende Kristalle. — *Indiumchlorid-Chinolinchlorhydrat*, $InCl_3.4(C_9H_7NHCl)$, weiße Nädelchen, l. in Salzsäure und A., unl. in Ä., durch W. zers. — *Niobverbb. Niobchlorid-Piperidin*, $NbCl_5(C_5H_{11}N)_6$, wird durch Piperidin

[1]) Ann. Chem. **329**, 135—166. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 100—118.

aus der alkoh. $NbCl_5$-Lsg. gefällt, sternförmig gruppierte Nadeln, leicht zersetzlich. — *Niobjodid-Pyridinjodhydrat*, $NbJ_5 . (C_5H_5NHJ)_6$, braune Nadeln, l. in A., unl. in Ä. — *Rutheniumverbb.* *Rutheniumchlorid-Chinolinchlorhydrat*, $RuCl_3 . 2(C_9H_7NHCl)$, aus A. braune Nadeln. — Mit Pyridin konnte keine Verb. erhalten werden. — *Iridiumverbb.* *Iridiumchlorid-Pyridin*, $IrCl_4 . 2(C_5H_5N)$, hellbraunes Kristallpulver, durch HCl aus W. gefällt. — *Iridiumchlorid-Chinolin*, $IrCl_4 . C_9H_7N$, rotbraunes Kristallpulver aus A. — *Berylliumverbb.* *Berylliumchlorid-Chinolin*, $BeCl_2(C_9H_7N)_2 + H_2O$, gelbliche Nadeln durch Ä. aus Chinolinlsg. gefällt; ll. in A., unl. in Ä. — *Thalliumverbb.* *Thalliumchlorid-Dichinolin*, $TlCl_3 . 2C_9H_7N$, silberglänzende Blättchen aus A., wird durch W. zers. — *Thalliumjodid-Chinolin*, $TlJ_3 . C_9H_7N$, entsteht aus dem Chlorid durch KJ. Rote Kristalle, l. in A. — *Goldverbb.* *Goldchlorid-Pyridin*, $AuCl_3 . C_5H_5N$, wird aus äth. Goldchloridlsg. durch Pyridin als gelber Kristallbrei gefällt, l. in A. Smp. 225°. — *Goldchlorid-Chinolin*, $AuCl_3 . C_9H_7N$, gelbe Kristalle aus A. — *Uranverbb.* *Urantetrachlorid-Chinolin*, $UCl_4 . C_9H_7N$, wird aus der Acetonlsg. des UCl_4 durch Chinolin gefällt, gelbe Kristalle aus A. — Zum Schluß gibt der Vf. eine umfangreiche Übersicht über die bekannten Verbb. von Metallhaloiden mit Pyridin und Chinolin. *Kpl.*

L. Pisarjewski. Zustand von Salzen einiger Übersäuren in Lösung [1]). — Über die Arbeit ist nach anderer Quelle in diesem JB. im Abschnitt Wasserstoffsuperoxyd berichtet worden. *Bdl.*

W. Bonsdorff. Beiträge zur Kenntnis von Metallammoniakhydroxyden [2]). — Aus Potentialmessungen, die nach der Methode von Bodländer [3]) ausgewertet wurden, ergab sich, daß dem *Cadmium-Ammoniakkomplex* wahrscheinlich die Zus. $Cd(NH_3)_4$, dem analogen *Zinkkomplex* die Formel $Zn(NH_3)_3$ zukommt. Aus der Bestimmung der Leitfähigkeit der Lsgg. von *Nickel-*, *Cadmium-*, *Kupfer-* und *Zink-Hydroxyd* in Ammoniak folgte, daß Cadmiumammoniakhydroxyd eine etwas weniger starke Base ist als Silberammoniakhydroxyd; bedeutend schwächer sind die Ammoniakverbb. von Cu und Ni und endlich $Zn(NH_3)_3$ ist eine schwache Base. — Die direkte Bestimmung der Hydroxylionenkonz. durch Messung der Spaltungsgeschwindigkeit des Diacetonalkohols bestätigte bei den genannten Basen die aus dem Leitvermögen gezogenen Schlüsse. *Kpl.*

Fritz Ephraim. Über Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze [4]). — Es ergab sich zunächst bei den Doppelfluoriden des Vanadins das Gesetz, daß die Anzahl der an 1 Mol. VF_5 angelagerten Alkalifluoridmoleküle um so größer ist, je kleiner das Atomgewicht des Alkalimetalls ist. Es existieren die Salze: $V_2F_6 . 6NH_4F$, $V_2F_6 . 5NaF$, $V_2F_6 . 4KF$. Ein Lithiumdoppelfluorid konnte wegen der Unlöslichkeit des LiF nicht dargestellt werden. Eine ähnliche Regelmäßigkeit zeigt sich in der Reihe $9NH_4F . 3VOF_2$, $8NaF . 3VOF_2$, $7KF . 3VOF_2$. Es gelingt nicht, ein dem Ammoniumsalz $VO_2F . 3NH_4F$ entsprechendes Kaliumsalz darzustellen. Es wurde immer nur die Verb. $VO_2F . 2KF$ erhalten. Ähnliches zeigt sich bei

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 128—146. — [2]) Ber. 36, 2322—2326. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 607. — [4]) Ber. 36, 1177—1184.

Doppelfluoriden des Niobs und Tantals. Bei den Doppelbromiden des Kupfers, Cadmiums und Stannizinns mit Alkalimetallen zeigt sich, daß der Kristallwassergehalt um so größer ist, je kleiner das Atomgewicht des Alkalimetalls ist. Ausnahmen von dieser Regel existieren auch. Die Ammoniumsalze stehen nicht immer zwischen Li- und Na-Salzen, wie es nach den Atomgewichten der Fall sein sollte. Hier scheint das Volumen eine Rolle zu spielen. Im allgemeinen ist die Zus. der Doppelsalze vom Atomgewicht und der Raumerfüllung der Bestandteile abhängig. *Bdl.*

Hermann Großmann. Über die Doppelsalze der Alkaligruppe[1]). — Das von Ephraim aufgestellte Gesetz, daß die Zahl der Halogenalkalimol., die an das als Zentralatom fungierende Schwermetallhalogen herantreten können, mit steigendem Atomgew. des positiven Metalles fällt, stimmt mit den Erfahrungen des Vf. nicht überein, denn dann müßten sich Rb und Cs dem K und nicht dem (NH_4) anschließen. Bei $HgJ_2 . 3CsBr$, $HgJ_2 . 3CsCl$, $PbBr_2 . 4CsBr$, $CdJ_2 . 3CsJ$, $ZnJ_2 . 3CsJ$ und $HgJ_2 . 3CsJ$ ist die Additionsfähigkeit der Cs-Haloide aber größer als die der K- und (NH_4)-Verbb. Ferner sind von $CoBr_2$ nur Cs-Doppelverbb. bekannt. Rb zeigt hingegen große Ähnlichkeit mit (NH_4), wofür die Existenz der folgenden Verbb. spricht: $2HgJ_2 . 3NH_4Br$, rhombische Kristalle, $HgJ_2 . 2NH_4Br$. Während ein Bromojodid von Rb sich leicht darstellen läßt, gelingt die Darst. einer entsprechenden K-Verb. nicht. Das Salz $HgJ_2 . 2RbBr$ (gelbe Tafeln) gleicht vollkommen der analogen (NH_4)-Verb. Auch die Cyanverbb., die nach Werner von den Halogenverbb. prinzipiell nicht verschieden sind, entsprechen nicht dem Gesetze von Ephraim. Das Salz $2Hg(CN)_2 . 2NaCN + 3H_2O$ (prismatische Nadeln) entspricht dem Natriumcadmiumcyanid und enthält $3H_2O$, während in der Literatur 4 Mol. H_2O angegeben sind. Die Eigenschaft der Cyanüre, weniger NaCN als KCN zu addieren, stimmt auch für Cu. Letzteres bildet die beiden Salze: $CuCN . NaCN + 2H_2O$ und $CuCN . 2NaCN + 3H_2O$. Wenn auch gemäß der Ephraimschen Regel Na- und Li-Salze den grösten H_2O-Gehalt zeigen, so schließen sich doch die Schwermetalle den mit weniger H_2O krist. K-Salzen nicht an, was Vf. durch Beispiele erläutert. *Tr.*

Fritz Ephraim. Über Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze[2]). — Vf. spricht zunächst seine Zweifel über die Existenz des von Poggiale beschriebenen Salzes $SbCl_3 . 3NH_4Cl + 1^1/_2 H_2O$ aus. Die Nichtexistenz des von dem gleichen Autor angegebenen Salzes $SbCl_3 . 3KCl$ ist bereits von Benedict nachgewiesen worden. Vf. führt ferner Gründe an, weswegen die Existenz der Verbb. $10SbCl_3 . 23KCl$, $10SbBr_3 . 23KBr$, $10SbCl_3 . 23RbCl$ und $10SbCl_3 . 23RbBr$ anzuzweifeln ist und glaubt, daß ihnen einfachere Formeln, z. B. $SbCl_3 . 3KCl$ entsprechen dürften. Vf. gibt dann eine Zusammenstellung der bisher bekannten Doppelhalogenverbb. des dreiwertigen Antimons und sucht an der Hand dieses Materials weitere Beweise beizubringen für das von ihm aufgestellte Gesetz, wonach die Zahl der positiven Metallhalogenmol., welche an ein negatives Halogenmetall an-

[1]) Ber. 36, 1600—1605. — [2]) Daselbst, S. 1815—1824.

zutreten vermögen, um so größer ist, je kleiner das Atomgew. des positiven Metalles, je größer das Atomgew. des negativen Metalles und je kleiner das Atomgew. des Halogens ist. Vf. hat ferner *neue Doppelsalze* dargestellt, die sich seinem Gesetze anpassen. $SbCl_3 . 2 LiCl + 5 H_2O$, lange, biegsame Nadeln, $SbCl_3 . 2 LiCl + 6 H_2O$, parallel verwachsene Säulen. Bei Wasserbadtemperatur resultierte $SbCl_3 + 2 LiCl$. Vom Be wurden dargestellt $SbCl_3 . BeCl_2 + 3 H_2O$, hygroskop. Kristallbrei, $SbCl_3 . BeCl_2 + 4 H_2O$, vom Mg wurden isoliert $SbCl_3 . MgCl_2 + 5 H_2O$, farblose Kristallblätter, $2 SbCl_3 . MgCl_2$, asbestartige Kristallmasse. Aluminiumantimondoppelchloride scheinen nicht darstellbar zu sein. *Tr.*

Fritz Ephraim. Über Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze [1]). — Vf. antwortet auf die Kritik, welche Großmann an der vom Vf. aufgestellten Theorie geübt hat und erkennt die dagegen vorgebrachten Einwände nicht an. Daß eine Reihe von Cs-Verbb. existiert, in welchen dem Cs eine, die Alkalimetalle mit niederem Atomgew. übersteigende Additionsfähigkeit zukommt, und daß diese Verbb. der Wernerschen Theorie der Halogendoppelsalze nicht entsprechen, könne nach Vf. nicht dazu dienen, die entwickelten Ansichten vom sterischen Einfluße der Komponenten auf die Zus. der Halogendoppelsalze als irrige erscheinen zu lassen. Vf. habe selbst bei dem Salze $SbJ_3 . 4 NH_4J$ auf eine solche Unregelmäßigkeit aufmerksam gemacht. Dieselbe beobachte man nicht nur bei den Cs-Salzen, sondern vielfach bei Doppelverbb., in denen die Zahl der am negativen Metall sitzenden Halogenatome durch die Zahl der positiven Metallhalogenide überstiegen wird. *Tr.*

Hermann Großmann. Über die Doppelsalze der Alkaligruppe [2]). — Vf. antwortet nochmals auf die Gründe, welche Ephraim für seine Theorie anführt. Die vom Vf. geforderte zahlenmäßige Berücksichtigung des Atomvol. neben dem Atomgew. bei Aufstellung einer „sterischen" Theorie der Doppelsalze war von Ephraim mit Berufung auf V. Meyer abgelehnt worden und ist daher Vf. der Ansicht, daß man die von V. Meyer für organ. Verbb. aufgefundenen Tatsachen nicht für anorgan. Ammonsalze anwenden könne. Der zweite Punkt der Entgegnung betrifft die Cyanverbb., die Ephraim bei seiner Theorie nicht berücksichtigt wissen will. Ferner weichen nach Vf. die Halogensalze des Ag und Cd von der von Ephraim aufgestellten Theorie ab. Weitere Punkte der Entgegnung betreffen den H_2O-Gehalt der Halogendoppelsalze, sowie die stärkere Additionsfähigkeit der Cs-Verbb. gegenüber anderen Alkalihaloiden. *Tr.*

P. Pfeiffer. Über die Zusammensetzung der Halogensalze. (Kritik der Ephraimschen Anschauungen [3]). — Vf. kritisiert die von Ephraim aufgestellte Regel und meint, daß es unzulässig sei, wenn zur Erklärung gewisser Unregelmäßigkeiten, die diesem Gesetze nicht entsprechen, Ephraim die Halogenosalze willkürlich ohne experimentellen Grund in zwei wesensverschiedene Klassen einteile. Nach Vf. können sterische Verhältnisse im Sinne Ephraims für die Zus. der Halogen-

[1]) Ber. 36, 1912—1914. — [2]) Daselbst, S. 2499—2502. — [3]) Daselbst, S. 2519—2523.

doppelsalze keine maßgebende Rolle spielen und werde die Zus. der Doppelsalze lediglich durch die spez. Natur der einzelnen Elemente in weitgehendem Maße beeinflußt. Auch sei es verfrüht, an die Zus. der Hydrate der Doppelsalze sterische Betrachtungen knüpfen zu wollen. *Tr.*

H. W. Foote. Die Doppelchloride von Cäsium und Quecksilber[1]). — Vf. hat mittels der S. 256 beschriebenen Löslichkeitsbestimmungen die Doppelsalze von Quecksilber- und Cäsiumchlorid untersucht, die eine der am längsten bekannten Reihen von Doppelsalzen bilden. Wells[2]) hat fünf verschiedene Doppelsalze beschrieben: $3\,CsCl \cdot HgCl_2$, $2\,CsCl \cdot HgCl_2$, $CsCl \cdot HgCl_2$, $CsCl \cdot 2\,HgCl_2$, $CsCl \cdot 5\,HgCl_2$. Die Lösungen wurden in der Weise analysiert, daß ein gemessenes Volumen nach dem Verdünnen mit warmem Wasser und Ansäuern mit HCl mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Das HgS wurde auf einem Goochtiegel gesammelt und nach Trocknen bei 100° zur Wägung gebracht. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand als CsCl gewogen. Es ergibt sich, daß bei der gewählten Versuchstemperatur von 25° nur die von Wells beschriebenen fünf Doppelsalze existieren. Wells hat bereits darauf hingewiesen, daß das Salz $CsCl \cdot HgCl_2$ in zwei verschiedenen Kristallformen kristallisiert. Beide Formen können unter bestimmten Löslichkeitsverhältnissen existieren. Nach dem Hg-Ende ist die orthorombische, nach dem Cs-Ende die isometrische Form beständig. Dies steht im Einklange mit der Phasenregel. Das entsprechende Bromid $CsBr \cdot HgBr_2$ ist ebenfalls dimorph. Das Cäsiumbleichlorid $CsCl \cdot PbCl_2$ kommt in orangefarbenen und farblosen Kristallen vor. In beiden Fällen können die beiden Formen bei einer Temperatur vorkommen, aber die relative Menge der beiden Salze bestimmt, welche Form beständig ist. *Op.*

Hermann Großmann. Über einige Halogenrhodanide und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion[3]). — Vf. bespricht zunächst das verschiedene Verhalten des $HgCl_2$ und $Hg(NO_3)_2$ gegen CNSK und erklärt die Entstehung von $Hg(SCN)_2$ aus $Hg(NO_3)_2$ und CNSK durch die geringe Tendenz der Nitrate, Komplexe zu bilden, während bei $HgCl_2$ das gebildete Rhodanid sich mit KCl zur Doppelverb. vereinigt. Aus $K_2Hg(CNS)_4$ und Cadmiumsalz wurde *Cadmiummercuritetrarhodanid*, $CdHg(CNS)_4$, erhalten. Vierseitige Tafeln. Konz. Lsgg. von KCl bzw. NH_4Cl lösen bei Siedehitze $Hg(CNS)_2$ und liefern folgende *Salze*: $Hg(CNS)_2 \cdot KCl$, Nadeln, $Hg(CNS)_2 \cdot NH_4Cl$, vierseitige Tafeln. Nach Werner kann man sie als *Kalium-* bzw. *Ammoniummercurichlororhodanide* vom Typus $Hg(X_3)M$ betrachten. Aus $Hg(CNS)_2$ und KBr erhält man je nach den Bedingungen entweder ein Gemisch oder bei Anwendung von 2 Mol. KBr auf 1 Mol. Rhodanid das *Dikaliummercuridibromorhodanid*, $Hg(CNS)_2Br_2K_2$, in W. ll., nadelförmige Kristalle. Aus NH_4Br und $Hg(CNS)_2$ entsteht *Ammoniummercuribromorhodanid*, $Hg(CNS)_2BrNH_4$. Die Einw. von $HgBr_2$ auf CNSR in konz. wäss. Lsg. verhält sich dem Chlorid analog. Aus alkoh. Lsg. erhält man *Kaliummercuridibromorhodanid*, $HgBr_2(CNS)K$, kristallinisch. Durch Lösen von $HgBr_2$ in konz. $Ba(CNS)_2$-Lsg. ent-

---

[1]) Amer. Chem. J. **30**, 339—344. — [2]) Sill. Amer. J. **44**, 221; JB. f. 1892, S. 673. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 411—447.

steht die in langen, gl. Nadeln krist. *Baryumverb.*, $2\,HgBr_2(CNS)_2Ba + 5\,H_2O$. *Dikaliummercurijodorhodanid*, $HgJ_2(CNS)_2K_2$, schwach gelblich gefärbte Nadeln, und *Diammoniummercurirhodanid*, $HgJ_2(CNS)_2(NH_4)_2$, hygroskop., nicht sehr deutliche Krist., werden aus HgJ_2 und CNSK bzw. $CNSNH_4$ dargestellt. In analoger Weise sind folgende Halogenrhodanide des Cd gewonnen. *Dikaliumcadmiumdichlororhodanid*, $CdCl_2(CNS)_2K_2$, *Diammoniumcadmiumdichlororhodanid*, $CdCl_2(CNS)_2(NH_4)_2$. *Kalium-* bzw. *Ammoniumcadmiumbromorhodanid*, $Cd(CNS)_2RBr + H_2O$ und $Cd(CNS)_2NH_4Br + H_2O$, *Dikalium-* bzw. *Diammoniumcadmiumdibromorhodanid*, $Cd(CNS)_2 . 2\,KBr$ und $Cd(CNS)_2 . 2\,NH_4Br$. Zu den *Alkalicadmiumdijodorhodaniden* gehören die beiden Salze $CdJ_2 . 2\,CNSK$ bzw. $CdJ_2 . 2\,CNSNH_4$. Das zweite Kapitel der Arbeit behandelt die komplexbildende Kraft des Rhodanions, das den Halogenionen samt dem Cyanion analytisch zuzurechnen ist, dessen komplexbildende Kraft aber erheblich schwächer als die des (CN)-Ions ist. Zum Schluß werden die nahen Beziehungen der Rhodanosalze zu den Halogenosalzen, die nicht allein auf die kompl. Verbb. beschränkt sind, an der Hand einer Übersicht der bisher bekannten Rhodanosalze erörtert. *Tr.*

H. W. Foote. Die Thiocyanate von Silber und Kalium und ihre Löslichkeit[1]). — Die bekannten Gesetze über die Löslichkeit zweier Salze mit gemeinsamem Ion wendet Vf. auf solche Salze an, die Doppelsalze miteinander bilden können. Bei einer bestimmten Temperatur ist nur eine gesättigte Lsg. möglich, wenn beide Salze im Überschuß vorhanden sind, vorausgesetzt, daß die beiden Salze nicht miteinander Doppelsalze bilden. Ein Doppelsalz *AB* aus den Salzen *A* und *B* liefert zwei wohl definierte gesättigte Lösungen, die eine, wenn *A* und *AB*, die andere, wenn *B* und *AB* als feste Phase vorhanden sind. Das einfache Salz allein oder das Doppelsalz allein kann in Berührung mit einer Reihe von gesättigten Lsgg., die *A* und *B* enthalten, existieren. Daraus folgt, daß, wenn zwei verschiedene Salze im Rückstand vorhanden sind, so ändert sich die Zus. des Rückstandes entsprechend der Menge, die von jedem Salz vorhanden ist, die Zus. der gesättigten Lsg. bleibt aber konstant. Wenn dagegen ein Salz (ein einfaches oder ein Doppelsalz) im Rückstand ist, so muß dessen Zus. konstant bleiben, während die Zus. der gesättigten Lsg. innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Ändert sich also die Zus. des Rückstandes bei verschiedenen Bestimmungen, während die der Lsg. konstant bleibt, so ist ein Gemisch zweier Salze vorhanden. Ändert sich die Lsg., während der Rückstand konstant bleibt, so ist ein einfaches oder ein Doppelsalz vorhanden. Vf. untersucht die von Wells und Merriam[2]) dargestellten Verbb.: 3 KSCN . AgSCN, 2 KSCN . AgSCN, KSCN . AgSCN. Genau gewogene Mengen der beiden Thiocyanate wurden mit einer bestimmten Menge Wasser behandelt und waren die Mengen von Salz und H_2O so bemessen, daß stets ein ungelöster Rückstand blieb. Die Menge eines jeden Salzes wurde bei den verschiedenen Mischungen systematisch geändert. Das Gemisch wurde zunächst womöglich so lange erhitzt, bis beide Salze in Lsg. gegangen waren und dann bei der Versuchs-

---

[1]) Amer. Chem. J. **30**, 330—339; Zeitschr. physik. Chem. **46**, 79—86. —
[2]) Amer. Chem. J. **28**, 265.

temperatur von 25° geschüttelt. Nach eingetretener Sättigung wurde ein Teil der Lsg. analysiert und daraus die Zus. des Rückstandes berechnet. Diese Bestimmungsmethode konnte benutzt werden, da bekannt war, daß die gebildeten Salze kein Wasser enthalten. Ist dies nicht der Fall, so muß man den Rückstand analysieren; dann ist es aber auch unnötig, die Menge der Salze und des beim Versuche angewandten H_2O zu bestimmen. Die Lsgg. wurden analysiert, indem in einer gewogenen Menge durch Behandeln mit H_2O das AgCNS ausgefällt wurde und durch Goochtiegel filtriert wurde. Nach dem Trocknen bei 100 bis 120° wurde gewogen. Im Filtrat bestimmte Vf. das KCNS durch Titration mit $AgNO_3$ und Eisenalaun als Indikator. Es war sehr schwierig, Lsgg., die ungebundenes AgCNS als feste Phase enthielten, zu sättigen. Aus den Versuchen ergibt sich, daß das Doppelsalz 3KCNS.AgCNS bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist, sondern leicht in 2KCNS .ACNS und KCNS zerfällt. Es ist wahrscheinlich, daß dieses unbeständige Salz erst bei tieferer Temperatur beständig wird. *Op.*

F. L. Shinn und H. L. Wells. Doppel- und Tripelthiocyanate von Cäsium, Kobalt und Silber [1]. — In Anschluß an ihre frühere [2]) Untersuchung haben Vff. folgende Salze dargestellt: $Cs_2Co(SCN)_4 . 2H_2O$, *Cäsium-Kobaltthiocyanat.* Die Co-Thiocyanatlsg., die im verd. Zustande blaßrot, im konz. dunkelblau ist, während das trockene Salz gelblichbraun gefärbt ist, wurde erhalten durch Auflösen von $CoCO_3$ in verd. Thiocyansäure. Letztere wurde dargestellt durch Einleiten von H_2S in eine wässerige Suspension von Bleithiocyanat, Filtrieren und Entfernen des überschüssigen H_2S durch Durchleiten von Luft. Wurden zu einer Lösung, die 40 g Kobaltthiocyanat enthielt, 20 g des früher beschriebenen Cäsiumthiocyanats gegeben, so schieden sich die blauen Kristalle des Doppelsalzes aus. Das Salz ist luftbeständig und nimmt beim Pulvern eine hellere Farbe an. Es verliert bei 100° Wasser und wird grün. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 170°. Es gehört zum Typus der früher beschriebenen Mg- und Zn-Cäsiumthiocyanate. $CoAg(SCN)_3 . 2H_2O$, *Kobalt-Silberthiocyanat.* Das Salz entsteht durch Auflösen von Silberthiocyanat in einer Kobaltthiocyanatlösung und bildet kleine, glänzende, luftbeständige Kristalle, die im reflektierten Licht schwarz, im durchscheinenden tiefblau aussehen. Es verliert unter 100° sein Kristallwasser und wird dabei dunkelgrün. Es entspricht nicht dem Typus der bis jetzt dargestellten Doppelsalze von Silberthiocyanat. $Cs_2CoAg_2(SCN)_6 . 2H_2O$, *Cäsium-Kobalt-Silberthiocyanat.* Die dünnen und langen Platten von dunkelroter Farbe behalten zwar an der Luft ihren Glanz und Durchsichtigkeit, werden aber violett. Weit unter 100° verlieren sie Wasser und werden dunkelgrün. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 180° zu einer durchsichtigen, dunkelgrünen Flüssigkeit, die beim Erstarren violett wird. Das Salz wird von kochendem Wasser vollkommen zersetzt. Es ist in den Lsgg. von Cs- und Co-Thiocyanat schwer l. und kann nur aus Lsgg., die diese Salze im Überschuß enthalten, umkristallisiert werden. Der Typus dieser Salze entspricht dem der früher beschriebenen Tripelsalze. Die Verschiedenheit der Farbe von Tripel- und den beiden Doppelsalzen ist

[1]) Amer. Chem. J. **29**, 474—478. — [2]) Daselbst **28**, 254—284.

eine Bestätigung der vom Vf. früher ausgesprochenen Behauptung, daß die Tripelsalze keine Verb. zweier Doppelsalze darstellen. — Bei der Analyse der drei Salze wurde das Co elektrolytisch aus schwefelsaurer Ammonlösung, die Thiocyansäure volumetrisch bestimmt. *Op.*

Horace L. Wells. Rubidium-Baryum-Silberthiocyanate [1]. — Vom Vf. früher dargestellte Kalium- und Cäsium-Baryumsilberthiocyanate zeigen verschiedene Typen für die Cäsium- und Kaliumverb. Vf. untersucht daher das Verhalten der entsprechenden Salze des Rubidiums, das zwischen Cs und K steht. *4, 1, 2-Rubidium-Baryum-Silberthiocyanat*, $Rb_4BaAg_2(SCN)_8H_2O$, wurde dargestellt, indem Lsgg. der Thiocyanate von Rb, Ba und Ag im Verhältnis 3 : 1 : 2 gemischt, über H_2SO_4 eingedampft und die erhaltene Kristallmasse durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. 2, 1, 2-Rubidium-Baryum-Silberthiocyanat, $Rb_2BaAg_2(CNS)_6 . 2 (?) H_2O$, wurde in ähnlicher Weise durch Mischen der entsprechenden Lsgg. im Verhältnis 4 : 1 : 2 dargestellt. Das erste Salz ist analog dem betreffenden K-Salz zusammengesetzt, das zweite Salz aber nicht den Cs-Salzen, sondern entspricht dem Typus der Cäsiumcalcium-, Cäsiummagnesium-, Cäsiumnickel-, Cäsiumkobalt-, Cäsiumcadmium-Silberthiocyanate. *Op.*

H. L. Wells. Die Doppel- und Tripelsalze von Cäsium, Cadmium und Silber [2]. — Das zur Untersuchung benutzte Cadmiumthiocyanat wurde durch Umsetzung von Baryumthiocyanat mit $CdSO_4$ erhalten. Folgende Doppelsalze wurden dargestellt: $CdCs(SCN)_3$, *1 : 1-Cäsium-Cadmiumthiocyanat* bildet prismatische oder tafelförmige Kristalle, die farblos und luftbeständig sind. Das Salz kann aus H_2O umkristallisiert werden. Der Smp. liegt bei 212 bis 214°. Dieses Cd-Salz ist analog dem entsprechenden Hg-Salz zusammengesetzt. — $Cs_4Cd(SCN)_6 . 2H_2O$, 4 : 1-Cäsiumcadmiumthiocyanat bildet große, nahezu quadratische Tafeln, die durchsichtig, farblos und luftbeständig sind. Es sintert allmählich bei 80 bis 90° unter Wasserabgabe. Das wasserfreie Salz schmilzt zwischen 110 und 120°. Bis auf den Wassergehalt ist dieses Cd-Salz dem entsprechenden Mn-Salz analog zusammengesetzt. — Die dargestellten Tripelsalze sind folgende: Anhydrisches *2 : 1 : 2-Cäsium-Cadmium-Silberthiocyanat*, $Cs_2CdAg_2(SCN)$, bildet Gruppen glänzender dünner Säulen. Der Wassergehalt gehört aber nicht notwendig zum Typus der Tripelsalze. — Wasserhaltiges *2 : 1 : 2-Cäsium-Cadmium-Silberthiocyanat*, $Cs_2CdAg_2(SCN)_6 . 2H_2O$, bildet durchsichtige Prismen und ist schwer frei vom anhydrischen Salz zu erhalten. Das Salz verliert leicht H_2O und wird weiß und trübe. — *2 : 1 : 4-Cäsium-Cadmium-Silberthiocyanat*, $Cs_2CdAg_4(SCN)_8 . 2H_2O$, scheidet sich nur aus sehr verdünnten Lsgg. aus, die einen großen Überschuß von Cäsiumthiocyanat gegenüber dem Cadmiumthiocyanat enthalten. — *4 : 3 : 10-Cäsium-Cadmium-Silberthiocyanat*, $Cs_4Cd_3Ag_{10}(SCN)_{20} . 6H_2O$, bildet glänzende, farblose bis schwach gelblich gefärbte Kristalle. Dieses Salz wird aus einer Lsg. erhalten, die mehr Cd-Salz als Cs-Salz enthält und mit Ag-Salz fast gesättigt ist. Die beiden letztgenannten Salze stellen neue Typen der Tripelsalze dar. Die Analyse der Salze wurde in der Weise ausgeführt, daß das Silberthiocyanat durch längeres Kochen mit

[1] Amer. Chem. J. **30**, 184—187. — [2] Chem. Soc. J. **30**, 144—154.

viel Wasser ausgefällt, auf einen Goochtiegel gebracht und nach dem Trocknen in demselben gewogen wurde. Cd wurde als CdS gefällt und im Goochtiegel gewogen oder als Carbonat mit Soda gefällt und als Oxyd im Goochtiegel zur Wägung gebracht. SCN wurde in einer besonderen Probe titrimetrisch bestimmt. *Op.*

J. C. Blake. Untersuchung einiger isomorpher Trithiocyanate[1]). — Die Verbb. $Cs_3Ag_2Ba(SCN)_7$, $Cs_3Cu_2Ba(SCN)_7$, $Cs_3Ag_2Sr(SCN)_7$ und $Cs_3Cu_2Sr(SCN)_7$ sind alle tetragonal und optisch negativ. Einfache und Doppelbrechung sind stark. Wird ein leichteres Metall durch ein schwereres ersetzt, so wächst die einfache und die Doppelbrechung und ebenso die Pyramide. Hieraus würde hervorgehen, daß Ähnlichkeit der Atomgewichte der basischen Komponenten die gesamte Brechung verringert und die Pyramide abstumpft. Die Vertikalachse scheint weder durch die chemischen noch durch die optischen Eigentümlichkeiten beeinflußt zu werden. *Kpl.*

Allgemeine analytische Methoden.

F. P. Treadwell. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden. I. Band. Qualitative Analyse. Mit 14 Abbildungen und einer Spektraltafel. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. 8⁰. VII u. 444 S. Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1904. Preis 8 Mk. — Das Buch hat in sehr kurzer Zeit weite Verbreitung gefunden und die Einführung in zahlreichen Laboratorien auch durch die Anordnung des Stoffes, die kritische Durchmusterung der Methoden und die Erziehung der Praktikanten zur selbständigen Kritik verdient. In der Einleitung begründet der Vf. die Methoden auf nassem Wege durch die kurze Erläuterung der Dissoziationstheorie und des Massenwirkungsgesetzes. Ist hierbei die neuere Anschauung zu ihrem Rechte gekommen, so mutet andererseits der umfangreiche Gebrauch von Konstitutionsbildern für anorganische Stoffe etwas atavistisch an. Das für die Analyse sehr wichtige Prinzip der Löslichkeitserniedrigung durch Zusatz gleichioniger Elektrolyte hätte wohl besser ergänzt werden können durch die Löslichkeitserhöhung infolge von Komplexbildung. Der Praktikant kann leicht an der Theorie irre werden, wenn S. 223 mit vollem Recht auf die Löslichkeitserniedrigung des Chlorsilbers durch Chlorwasserstoffsäure hingewiesen wird, in der nächsten Zeile aber ohne weitere Begründung auf die beträchtliche Löslichkeit des Chlorsilbers in viel Chlorwasserstoff oder in Chloralkalien. Auf derselben Seite sind die Formeln der gelösten Silberammoniakkomplexe falsch geschrieben; sie lauten sicher $Ag(NH_3)_2Cl$, $Ag(NH_3)_2NO_3$, nicht $AgNH_3Cl$ $AgNH_3NO_3$. Diese kleinen Ausstellungen können leicht bei der nächsten Auflage berücksichtigt werden; das günstige Gesamturteil über das Buch kann durch sie nicht erschüttert werden. *Bdl.*

Clemens Winkler. Praktische Übungen in der Maßanalyse. Anleitung zur Erlernung der Titriermethode. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Dritte Auflage. 8⁰. XI u. 164 S. Leipzig,

---

[1]) Sill. Amer. J. **16**, 12—16.

Arthur Felix, 1902. Preis 6 Mk. — Die Winklersche Maßanalyse ist allgemein so bekannt und geschätzt, daß selbst die Anzeige des Erscheinens einer neuen Auflage überflüssig erscheint, weil niemand daran zweifelt, daß ein solches Werk in immer kürzer werdenden Intervallen vergriffen sein muß. Besondere Vorzüge des Buches sind ja die strenge Durchführung des Systems maßanalytischer Einheiten, so daß ein Zweifel über die Bedeutung der Normalkonzentration in jedem Falle ausgeschlossen ist. Ausgeschlossen bis auf die Einheit der Atomgewichte. Hier wird ja leider der Zwiespalt von Jahr zu Jahr größer. Vf. hat sich entschlossen, wieder alle Gewichte auf H = 1 zu beziehen. Ob das zweckmäßig ist, ist zweifelhaft und bereits Gegenstand einer Polemik geworden. In manchen Laboratorien wird die Wahl dieser Einheit leider die Einführung oder Beibehaltung dieses Buches erschweren; in anderen freilich würde die Einheit H = 1,008 dasselbe bewirkt haben. Es bleibt zu hoffen, daß irgend ein internationaler Abstimmungsmodus gefunden und akzeptiert wird, der durch einen zweifellosen Majoritätsbeschluß die Frage aus der Welt schafft. Da es ja nur auf die Zweckmäßigkeit und Einheitlichkeit ankommt, müßte auf jede reservatio mentalis von allen Chemikern vor der Abstimmung verzichtet werden. Das erscheint wohl zunächst als ein gar zu umständliches Verfahren zur Erledigung einer prinzipiell so gleichgiltigen Sache. Aber die Frage gewinnt an Bedeutung, wenn man berücksichtigt, daß die allgemeine Verbreitung so hervorragender Bücher wie des vorliegenden oder der thermochemischen Daten von Ostwald u. a. an der Uneinigkeit in diesem Punkte eine Grenze finden kann. *Bdl.*

Wilhelm Autenrieth. Die Auffindung der Gifte und stark wirkender Arzneistoffe. Zum Gebrauch im chemischen Laboratorium. Dritte stark vermehrte Auflage. Mit 14 Abb. 8⁰. XI u. 199 S. Tübingen u. Leipzig, J. C. B. Mohr (Paul Siebeck), 1903. Preis 4,80 Mk., geb. 5,80 Mk. — Gegenüber den früheren Auflagen ist das Werk zu seinem Vorteil durch Aufnahme eines Abschnittes über die quantitative Bestimmung der Alkaloide und anderer stark wirkender Substanzen in Rohstoffen, z. B. von Caffeïn im Kaffee, Tee und in den Kolanüssen, bereichert worden. Nützlich sind auch die neu hinzugekommenen Hinweise auf die Resorption, Verteilung und Ausscheidung der Gifte im tierischen Organismus, da es darauf ankommt, die Organe zu kennen, in denen ein Gift besonders aufzusuchen ist. Von den Alkaloiden, deren Konstitutionsformel bekannt ist, wird diese mitgeteilt. Für das Verständnis der anzuwendenden Methoden wäre wohl eine Übersicht über die Prinzipien der Trennungsmethoden von größerem Nutzen gewesen. Weshalb sich gewisse Alkaloide und ähnliche Stoffe aus saurer, andere nur aus alkalischer, noch andere nur aus ammoniakalischer Lsg. durch Äther ausziehen lassen, kann aus ihrer zahlenmäßig bestimmten Basizität abgeleitet werden. Die Kenntnis des Verteilungssatzes und der chemischen Gleichgewichte bei diesen Ausschüttelungen würde zweifellos die Ausführung der Operationen nicht nur zu einer anregenden Tätigkeit machen, sondern auch praktisch zur Erleichterung und Vereinfachung der Methoden dienen. Zur Verbreitung des Denkens bei der Analyse würde eine Ausgestaltung des sonst vortrefflichen Werkes nach dieser Richtung wesentlich beitragen. *Bdl.*

E. Dorn. Beseitigung elektrostatischer Einflüsse bei Wägungen durch Radium [1]). — Elektrostatische Kräfte, die durch verschiedene Umstände bei Wägungen hervorgerufen werden können, verursachen Fehler, die Vf. dadurch beseitigt, daß er eine in eine Glasröhre eingeschmolzene Radiumverbindung unter die Wage legt; durch Ionisierung der Luft werden die elektrostatischen Ladungen zerstreut. *Op.*

W. Nernst und E. H. Riesenfeld. Über quantitative Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substanzmengen [2]). — Ein etwa 5 cm langer Quarzfaden ist zwischen den Zinken einer 16 cm hohen vertikalen Messinggabel eingespannt. Quer darüber ist ein Glasfaden von 0,5 mm Dicke mittels Wasserglas befestigt, der als Wagebalken dient. Durch die Torsion des Quarzfadens wird bei Belastung einer an dem einen Arme des Glasfadens angebrachten Platinschale von 20 mg Gewicht das andere senkrecht nach unten gebogene Ende des Fadens aus seiner Lage gebracht, und seine Verschiebung wird an einer Skala abgelesen. Durch Aichung der Skala mittels kleiner Platingewichte aus Platindraht von 0,1 mm Dicke stellt man deren Empfindlichkeit fest; sie beträgt etwa 0,04 mg für eine Verschiebung von 0,5 mm. Da man mittels Fernrohr bis auf den zwanzigsten Teil dieser Entfernung die Verschiebungen schätzen kann, gelingt es, die Ablesungen bis auf **0,002 mg** genau vorzunehmen. Es wurde mittels dieser Wage eine kleine Menge Kalkspat abgewogen, der dann geglüht wurde. Aus der zweiten Ablesung ergab sich der CO_2-Gehalt des $CaCO_3$ zu 43,7 statt 43,96 Proz. Die für eine solche Analyse, z. B. auch für die Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden, nötigen Mengen Substanz liegen zwischen 1 und 2 mg. Die Wage wird von Spindler und Hoyer in Göttingen für etwa 70 Mk. hergestellt. *Bdl.*

F. Mach. Eine ungleicharmige Wage für analytische Zwecke [3]). — Diese Decimalwage kann bei allen Wägungen, bei denen Bruchteile eines Milligramms zu vernachlässigen sind (technische Analysen), wegen der Schnelligkeit der Wägung vorteilhaft benutzt werden. *Op.*

A. Gawalowski. Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung [4]). — Vf. hat für diese schon früher [5]) beschriebene Wage unter Rücksichtnahme auf die Bedürfnisse der Technik für mannigfache Zwecke (insbesondere Zuckeruntersuchung) einige Taragefäße mit vorher genau justiertem Taragewicht konstruiert. *Op.*

C. Bender. Das Nehmen von Durchschnittsproben für die chemische Analyse [6]). — Da nach Ansicht des Vfs. die zwischen der theoretisch berechneten und der tatsächlich erhaltenen Ausbeute gefundenen Unterschiede sehr oft auf eine unrichtige Probenahme zurückzuführen sind, gibt Vf. eine Beschreibung der verschiedenen Methoden der Probenahme. *Op.*

George Frederick Horsley. Experimente über Filtrieren [7]). — Wenn man beim Auswaschen eines Niederschlages mit einem Minimum von Waschflüssigkeit auskommen will, darf man nur wenig Flüssigkeit auf das Filter bringen. Bei einer bestimmten Filteroberfläche braucht

---

[1]) Ber. Physik. Ges. **5**, 189—192. — [2]) Ber. **36**, 2086—2093. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 249. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 170—172. — [5]) Daselbst **40**, 775. — [6]) Stahl u. Eisen **23**, 309—312. — [7]) Chem. News **87**, 237.

man die gleiche Zeit zum Auswaschen, wenn man oft mit wenig, oder nur einige Male mit viel Flüssigkeit auswäscht. *Op.*

A. Beythien. Das Leuchtgas als analytische Fehlerquelle [1]). — Da das Leuchtgas stets etwas Schwefel enthält, 1 cbm Dresdener Leuchtgas 0,75 g S, so liegt hier eine Fehlerquelle bei der Herstellung von Aschen vor, deren Alkalität bestimmt werden soll. Als Natriumbicarbonat vier Stunden lang zur schwachen Rotglut erhitzt worden war, fanden sich darin 24,6 mg $BaSO_4$ = 8,44 mg SO_3 = 0,211 ccm n.H_2SO_4. Daraus würde sich ergeben, daß der Gehalt an Mineralstoffen um 0,0186 Proz. zu groß erscheinen müßte. Ganz analog macht sich der Schwefelgehalt des Leuchtgases bemerkbar, wenn der Gehalt des geschwefelten Dörrobstes an Schwefeldioxyd bestimmt werden soll. Aus diesen Gründen benutzte der Vf. bei seinen Untersuchungen, bei denen etwa der Schwefelgehalt des Leuchtgases und das sich daraus bildende SO_3 stören konnte, einen Barthelspiritusbrenner. *M.*

Albert Neumann. Einfache Veraschungsmethode (Säuregemischveraschung) und vereinfachte Bestimmung von Eisen, Phosphorsäure, Salzsäure und anderen Aschenbestandteilen unter Benutzung dieser Säuregemischveraschung [2]). — Anstatt die organische Substanz bei der Stoffwechselanalyse nach Kjeldahl oder durch die Soda-Salpeterschmelze zu zerstören, bewirkt Vf. die Veraschung, indem er zu der in einem Kolben befindlichen Substanz allmählich ein Gemisch von konz. H_2SO_4 und HNO_3 zutropfen läßt. Da die großen Mengen Salz die *vollständige Fällung des Fe* durch NH_3 oder Na_2HPO_4 verhindern, erzeugt Vf. in der Flüssigkeit einen Niederschlag von Zinkammonphosphat, in den Ferriphosphat quantitativ eingeht. — Bei der *Phosphorsäurebestimmung* titriert Vf. das $(NH_4)_3PO_4 . 12 MO_3 + 2 HNO_3$ mit NaOH, indem er die alkalische Lösung bis zur völligen Austreibung des NH_3 kocht und mit Phenolphtaleïn und 0,5 n-H_2SO_4 zurücktitriert. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung $2(NH_4)_3PO_4 . 24 MO_3 . 4 HNO_3 + 56 NaOH = 24 Na_2MoO_4 + 4 NaNO_3 + 2 Na_2HPO_4 + 32 H_2O + 6 NH_3$. Einem P_2O_5 entsprechen also 56 NaOH. — Zur *Halogenbestimmung* nimmt man die Veraschung in einer Retorte vor, wobei die übergehenden Dämpfe, die alle HCl enthalten, in einer Vorlage aufgefangen werden, die mit einer $AgNO_3$-Lsg. von bekanntem Gehalt gefüllt ist. Nach Entfernung der salpetrigen Säure wird mit Rhodanlösung zurücktitriert. — Die Alkalien lassen sich am besten nach Abrauchen mit H_2SO_4 bestimmen. *Op.*

Florence Jackson. Die Genauigkeit der zum Nachweis der Metalle angewandten Reaktionen [3]). — Es wurde geprüft, welche kleinsten Mengen der Metalle noch nach den üblichen Rkk. der qualitativen Analyse nachweisbar seien. *Bdl.*

Edmund J. Mills. Analytische Notizen [4]). — Bei dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse oxydiert Vf. das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe nicht mit Salpetersäure, sondern mit Bromwasser. — Um den mit Ammonsulfid erhaltenen Niederschlag besser

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **6**, 497—498. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **37**, 115—142. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 992—996. — [4]) Chem. News **87**, 101.

filtrieren zu können, wird nach der gewöhnlichen Vorschrift längere Zeit gekocht. Das Gleiche erreicht man nach dem Vf., wenn man der heißen Lsg. einige Gramm Natriumsulfit zusetzt. *Op.*

N. Tarugi. Das Reduktionsvermögen von Aluminium in der quantitativen Analyse [1]). — Vf. behandelt eine mit verdünnter H_2SO_4 stark angesäuerte $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. (30 ccm) mit Aluminium (Al-Platte von 1,77 g Gewicht), indem er die Lsg. bis fast zum Sieden erhitzt. Das Silber scheidet sich in kleinen Kriställchen ab und die Abscheidung ist nach zwei bis drei Stunden beendet. Die Abscheidung verläuft quantitativ. Als Vf. versuchte, auf ähnliche Weise Cu zu bestimmen, gelang dies nicht. Vf. erklärt dies dadurch, daß durch das Al die Schwefelsäure teilweise zu SO_2 reduziert wird, die auf das Cu unter Bildung von Cu_2SO_3 reagiert. *Op.*

St. Bogdan. Die Verwendung von Bleisuperoxyd in der Analyse [2]). — Da Vf. gefunden hat, daß sich überschüssiges gepulvertes PbO_2 mit wäss. und alkoh. Schwefelwasserstofflösungen unter Bildung von PbS umsetzt — Schwefelammon besitzt die gleiche Eigenschaft — so schlägt er diese Rk. vor, um in der qualitativen Analyse nach der Fällung der zweiten Gruppe den S aus der Lsg. zu entfernen. Metalle der folgenden Gruppen werden hierbei nicht ausgefällt, wie Versuche des Vfs. ergeben haben. *Op.*

M. Dittrich und C. Hassel. Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung [3]). — Läßt man zu einer *heißen*, sauren Manganlsg. Ammonpersulfatlsg. fließen, so entsteht ein flockiges, stark wasserhaltiges, etwas in HNO_3 lösliches Mangansuperoxyd. Wird aber die kalte, mit Ammonpersulfat versetzte Manganlsg. langsam angewärmt, so bildet sich feinkörniges, wasserarmes, in HNO_3 ganz unlösliches Dioxyd, das fast nichts von den begleitenden Metallen einschließt. Zur Trennung von *Mn* und *Ca* wird eine schwach salpetersaure Lsg. mit etwa 2 g Ammonpersulfat in der zuletzt beschriebenen Weise behandelt. Spuren von CaO im Dioxyd können durch $2^0/_0$ige HNO_3 ausgewaschen werden. In analoger Weise kann *Mn* und *Cr* getrennt werden, nur ist mehr $(NH_4)_2S_2O_8$ anzuwenden, weil da Cr zu Chromat oxydiert wird. *Kpl.*

M. Dittrich und C. Hassel. Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung [4]). — *Cadmium* läßt sich in salpetersaurer Lsg. von *Mangan* durch Persulfat ebenso trennen wie Calcium (vgl. das vorstehende Ref.). Dagegen ist noch nicht sicher, ob auch das *Quecksilber* in der gleichen Weise abscheidbar ist. Die Trennung von *Kupfer* und *Mangan* ist nicht ausführbar in schwefelsaurer, wohl aber in salpetersaurer Lsg. Ebenso ist auch *Nickel* von *Mangan* zu trennen. Es gelang aber nicht, in Gegenwart von *Eisen* oder *Kobalt* das *Mangan* durch Persulfat frei von den begleitenden Metallen abzuscheiden. *Kpl.*

G. v. Knorre. Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen [5]). — Vf., der auf Grund früherer [6]) Versuche zu der Ansicht gekommen war, daß die Abscheidung des Mn durch Persulfat als Trennungsmethode nicht in Betracht komme, weil stets Anteile

---

[1]) Gazz. chim. ital. **33**, II, 223—233. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 594—597. — [3]) Ber. **36**, 284—289. — [4]) Daselbst, S. 1423—1427. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 1—14. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1901, S. 1149—1162.

fremder Metalle mit niedergerissen werden, kontrolliert die Versuche von Dittrich und Hassel [1]), nach denen sich Mn durch Persulfat von anderen Metallen trennen lasse. Wie die Versuche des Vfs. beweisen, ist auf Grund dieser Methode eine Trennung des Mn von Cu, Zn, Cd, Ni und Mg, wie Dittrich und Hassel behauptet haben, nicht möglich. Der Mn-Niederschlag reißt Spuren, meist sogar beträchtliche Mengen dieser Metalle mit. Die einzige quantitative Trennung, die sich mit Persulfat ausführen läßt, ist die von Salinger zuerst beschriebene Trennung von Mn von Cr. *Op.*

E. T. Allen. Fällung und Trennung durch schwache organische Basen [2]). — Schwache organische Basen, die gegen Indikatoren nur geringe oder keine alkalische Rk. zeigen, können wegen der Hydrolyse ihrer Salze die Säuren von Metallsalzen nur unvollkommen neutralisieren. Sie können daher keine starken Metallbasen ausfällen, sondern nur solche schwache, die praktisch in sehr verd. Säuren unlöslich sind. Vf. hat das Verhalten von Phenylhydrazin und Anilin untersucht. Durch Bestimmung der Verseifung von Methylacetat durch die Hydrochloride dieser beiden Basen wurde die Verseifungskonstante $^1/_{10}$-normaler Lsg. bei 40° für Anilin zu $25 . 10^{-5}$, zu $1,7 . 10^{-6}$ für Phenylhydrazin bestimmt. Aus diesen Werten ergibt sich die hydrolytische Konstante zu $4 . 10^{-6}$ bzw. $2 . 10^{-6}$, d. h. unter den obigen Bedingungen 2 Proz. des ersteren und 1,5 Proz. des letzteren in freie Base und freie Säure gespalten sind. Die beiden Basen besitzen also ungefähr gleiche Stärke. Die Konz. der freien Säure in Lsgg., aus denen Metallhydroxyde durch die beiden Basen ausgefällt werden sollen, darf nur wenige Zehntel Millimole in 100 bis 200 ccm betragen. — Anilin fällt quantitativ aus verdünnten und schwach sauren Lsgg. die vierwertigen und schwach basischen Elemente Ti, Zr, Ce und Th und unter gewissen Bedingungen die dreiwertigen Elemente Fe, Al und Co, und zwar Chloride, Nitrate und Sulfate in gleicher Weise. Das gleiche Verhalten zeigt Phenylhydrazin, nur daß es Ceri- und Ferrisalze zu Salzen verhältnismäßig starker Basen reduziert, die entweder unvollständig oder gar nicht gefällt werden. Zn, Cd, Hg, Co und Ni bilden in genügender Konzentration schwer lösliche Additionsverbindungen. Auch mit Anilin geben Zn, Cd und Hg ähnliche Verbindungen. Die stark basischen Elemente Mg, Ba, Ca, Sr, Mn und Fe″ werden nicht gefällt. Be wird nur aus seiner Sulfatlösung von Anilin und Phenylhydrazin gefällt. Folgende Trennungen konnten durchgeführt werden: Ti und Zr von Fe, Ti, Zr und Th von Be. Ebenso wurde die von Campbell und Heß [3]) vorgeschlagene Trennung von Al und Fe genau untersucht. Bei allen diesen Trennungen ist eine doppelte Fällung erforderlich. Da die Trennungen von Eisen nicht nur auf der basischen Natur, sondern auch auf dem Reduktionsvermögen des Phenylhydrazins beruht, kann man es nicht durch Anilin ersetzen. Nur bei der Trennung von Be kann man mit gleichem Erfolg Anilin verwenden. *Op.*

M. Monhaupt. Zur Untersuchung wasserlöslicher Salzgemische [4]). — Zur Bestimmung der Mengen von Bittersalz ($MgSO_4 + 7 H_2O$) und

[1]) Vorstehende Referate. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 421—444. — [3]) Daselbst **21**, 776. — [4]) Chemikerzeit. **27**, 298—299.

schwefelsaurer Kaliummagnesia, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$, in wasserlöslichen Salzgemischen bei der Darstellung von K_2SO_4 genügt die Bestimmung von MgO, aus der nach der Formel (16,26 — MgO) 15,85 der Prozentgehalt des Gemisches an Kalimagnesia erhalten wird. Sind noch Chloride zugegen, so genügt die Bestimmung von MgO und SO_3, wodurch man mit einem technisch belanglosen Fehler den Prozentgehalt des Gemisches an Kalimagnesia und Bittersalz nach der Formel 2,03 (MgO + SO_3) erhält. Den Gehalt an Kalimagnesia erhält man nach der Formel [0,33 (MgO + SO_3) — MgO] 15,85, und den von Bittersalz aus der Differenz der beiden. Durch eine Chlorbestimmung wird der NaCl-Gehalt zu $\frac{Cl - 0{,}477\,[100 - 2{,}03\,(MgO + SO_3)]}{0{,}13}$ ermittelt. Enthält ein Salzgemisch noch $MgCl_2$, so bestimmt man ihn durch Extraktion des Salzgemisches mit absolutem Alkohol und Titration des Chlors und bringt die dem $MgCl_2$ entsprechende Menge MgO in Abzug. Für die Richtigkeit der Formeln werden Beleganalysen mitgeteilt. *Op.*

H. Nissenson und H. Danneel. Die quantitative Fällung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse [1]). — Nissenson beschreibt eingehend die elektroanalytischen Methoden zur Bestimmung von Pb, Cu, Sb, Sn, Co, Ni, Zn, Cd, wie sie sich im Laboratorium der Stollberger Zinkwerke bewährt haben. Danneel weist darauf hin, daß unsere für die Metallanalyse so nötige Kenntnis der Metallionenkonz. in den üblichen Analysenlsgg. sehr mangelhaft ist. Ferner bespricht er die Schwammbildung an der Kathode. Das Metall würde sich vorzugsweise an den hervorragenden Stellen der Kathode ansetzen, und dort zu langen Dendriten oder wegen der hohen Stromdichte daselbst zu Schwamm auswachsen, wenn nicht dort, wo der Strom vorzugsweise eintritt, auch eine besonders große Verarmung der Metallionen einträte, und nun an diesen Stellen die Abscheidungsspannung erhöht würde. Diese Verarmung tritt am schnellsten dann ein, wenn das Metall von der Kathode fortwandert, wie bei den Komplexsalzen, die das Metall im Anion enthalten, z. B. $K^{\cdot} + Ag(CN)_2'$. Deshalb scheiden sich die Metalle aus solchen Lsgg. leichter als glatter Überzug aus, als aus einfachen Salzlösungen. — In der *Diskussion* bittet Förster weniger das Augenmerk auf die Ausbildung neuer Methoden als auf Durchforschung der alten zu werfen. Bodländer glaubt, daß auch die langsame Nachbildung von Ag-Ionen aus den Komplexionen für die Verarmung an den bevorzugten Stromeintrittsstellen und dementsprechend für die glatte Metallabscheidung verantwortlich zu machen ist. *H. D.*

F. Molwo Perkin. Elektrolytischer Apparat [2]). — Vf. benutzt als Anode für Metallanalysen ein rechteckig zugeschnittenes Platindrahtnetz, an dessen beiden Seiten sich gewundene Platindrähte als Anode befinden. Das ganze stellt man in das mit der zu analysierenden Lsg. gefüllte Becherglas. Ferner gibt Vf. Abbildung und Beschreibung von rotierenden Elektroden für gleiche Zwecke. *H. D.*

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 760—764; Vortrag vor dem 5. intern. Kongreß. — [2]) Metallur. and Electrochem. **3**, 22—27; Chem. News **88**, 102—104; Vortrag vor der Farad. Soc. Juni 1903.

J. E. Root. Elektrochemische Analyse und die Voltaschen Reihen [1]. — Vf. sucht die Grundlagen für eine Trennung der Metalle nach der Methode der konstanten Spannung (Freudenberg [2]) festzulegen. Er bestimmt zu dem Zweck die Spannungsreihe in den verschiedenen in der Elektroanalyse gebräuchlichen Lösungen durch Zersetzungsspannungsmessungen von etwa 70 Lsgg. Die gewonnenen Zahlen geben ein Bild, für welche Metalle Trennungsversuche aussichtsreich sind, weil sie entweder mit ihrer Abscheidungsspannung weit auseinander liegen, oder zwischen ihnen der Wasserstoff steht, der die Mitabscheidung des unedlen Metalles bei schwacher Stromstärke verhindert. Diese Folgerung ist aber, was Vf. übersehen hat, nicht exakt, wenn Legierungsbildung möglich ist. Folgende Zahlen sind die Spannungen, bei denen das Metall aus der betr. Lsg. erscheint, wenn Pt Anode war (ein * bedeutet = Cu-Anode). Gelang die Abscheidung nicht, so ist das durch > markiert; die dahinter stehende Zahl ist die Spannung, bis zu welcher der Versuch getrieben wurde, ohne daß Metall erschien.

4 n KCN + 0,2 g Metall in 200 ccm

	Ag	Hg	Bi	H	Cd	Zn	Ni	Cu
$t = 20^0$	2,04	2,2	2,5	2,74	2,8	> 4,5	> 4,2	> 4,4
	Ag	Hg	H	Cu	Cd	Zn	Ni	
$t = 60^0$	1,8	2,0	2,5	2,6	2,8	> 4,1	> 3,5	

2 n KCN + 0,2 g Metall in 200 ccm

	Hg	H	Cd	Ag	Cu	Zn	Ni
$t = 20^0$	1,98	2,3	2,5	2,9	> 3,3	> 3,3	> 3,3
	Ag	Hg	Cd	H	Cu	Zn	Ni
$t = 60^0$	1,67	1,87	2,3	2,65	> 3,3	> 3,3	> 3,3.

Fast ges. Ammoniumoxalatlsg. + 0,1 g Metall in 200 ccm

	Hg	Cu	Bi	Sb	H	Pb	Cd	Ni	Co	Fe	Sn	Zn*
$t = 60^0$	0,65	1,0	1,15	1,2	1,45	1,55	1,8	1,9	1,9	1,9	2,1	2,6

Für die übrigen Lsgg. geben wir nur die Spannungsreihen ohne Zahlen. 4,5 g Na_2HPO_4 + 1,9 g H_3PO_4 + 0,1 g Metall in 150 ccm bei 60°: Ag, Hg, Cu, Bi, H, Sb, Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Sn; 0,75 g H_3PO_4 + 0,1 g Metall in 130 ccm: Ag, Hg, Cu, Bi, Sb, Pb, H, Cd, Co, Zn, Ni, Sn; 7,5 g Weinsäure + 35 ccm NH_3 ($D = 0{,}92$) + 0,1 g Metall auf 170 ccm: Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, H, Co, Cd, Zn, Ni, Sn; 5 g K-Na-Tartrat + 25 ccm NaOH ($D_{20} = 1{,}28$) + 0,1 g Metall in 150 ccm: Zn, Cu, Co, Pb, H, Bi, Sb, Sn, Ni. Einige Metallabscheidungspunkte sind noch: $ZnSO_4$, 20°, 2,75. $NiSO_4 + NH_3 + (NH_4)_2SO_4$ bei 20° 2,95, bei 60° 2,0 Volt. Dasselbe, Cd statt Ni bei 20° 2,4. $NiSO_4 + H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ bei 20° 2,7 Volt, bei 60° 2,8. Dasselbe, Cd statt Ni bei 20° 2,8, bei 60° 2,32. $NiSO_4 + H_2SO_4$ bei 20° 3,7. — Merkwürdig ist die Wirkung von $CdSO_4$ auf die H_2-Entw. Er scheidet sich bei Gegenwart von $CdSO_4$ um 0,8 Volt schwerer ab. In Na-Tartratlösung muß sich Ni und Co durch konstante Spannung trennen lassen. *H. D.*

P. Denso. Beiträge zur Kenntnis der quantitativen elektrolytischen Metallabscheidung [3]. — Cu läßt sich nach der Le Blanc-Freuden-

---

[1]) J. phys. Chem. 7, 428—465. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 97; JB. f. 1893, S. 176. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 463—470.

bergschen Methode[1]) (konstante Spannung) mit Hilfe eines Akkumulators, also mit konstant 2 Volt, von Zn, Cd und Ni sehr leicht und mit nicht zu großem Zeitaufwand trennen, wenn man durch Rühren des Elektrolyten, Ansäuern und durch Platinieren der Anode die Stromstärke erhöht. *Cadmium* scheidet sich aus einer bis zu 2 n-sauren Lsg. gut ab, auch wenn man mit der Stromdichte bis 0,29 Amp. geht. *Nickel* scheidet sich nur aus schwach saurer oder neutraler Lsg. gut ab, *Zink* aus saurer Lsg. überhaupt nicht. Daher läßt sich Cd leicht vom Zn trennen: Zimmertemperatur, 2,6 Volt, 0,08 Amp. *H. D.*

Hollard und Bertiaux. Einfluß der Gase auf die Trennung der Metalle durch Elektrolyse; Trennung von Nickel und Zink[2]). — Vf. benutzen eine Lsg. von 300 ccm, der 5 ccm gesättigter SO_2-Lsg., 10 g $(NH_4)_2SO_4$, 5 g $MgSO_4$, 25 ccm Ammoniak (D. = 0,924) und die Metalle Ni und Zn als Sulfate zugesetzt werden. Man elektrolysiert bei ungefähr 90° mit 0,1 Amp. Nach vier Stunden, wenn der Nickelgehalt zu Anfang nicht größer als 0,25 g war, untersucht man qualitativ mit Ammoniumsulfidlsg. und elektrolysiert, wenn die Lsg. nicht schwarz wird, noch eine Stunde weiter. Die Fehler der Analysenresultate übersteigen bei Anwendung von 0,25 Ni nicht 0,6 Proz., bei Anwendung von 0,1 g Ni jedoch sind die Ergebnisse alle um etwa 3 Proz. zu klein. *H. D.*

A. Hollard. Anwendung der Theorie der galvanischen Elemente auf quantitative Metalltrennungen[3]). — Um zwei Metalle von verschiedenem Edelgrad, von denen das eine durch das andere ausgefällt wird, zu trennen, bringt Vf. die gemischte Lsg. mit der Platindrahtnetzkathode in ein Diaphragma, das von der Anodenfl. mit einer Anode aus dem unedleren Metall umgeben ist. Die Elektroden werden kurz geschlossen und das Element sich selbst überlassen. Als Beispiel benutzt Vf. ein Element Zn | $MgSO_4$ — $NiSO_4$, $ZnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_3 | Pt, dessen Lsg. fast zum Sieden erwärmt wird. Genauigkeit nicht über 1 Proz. Als Diaphragma diente ein unten mit Pergament verschlossenes Glasrohr. Gewisse störende Vorgänge verhindern die Wahl beliebiger Metallmengen, man soll 0,45 Ni auf 1 Zn nicht überschreiten. *H. D.*

A. Hollard. Einfluß der Natur der Metallkathode auf die quantitative Metalltrennung[4]). — Vf. wählt, um auch Metalle, die unedler sind als Wasserstoff, quantitativ abscheiden zu können, als Kathode solches Material, an welchem der H_2 wegen der hohen Überspannung schwerer herausgeht. So ist es ihm gelungen, eine Trennung von Cd und Zn aus saurer Lsg. zu erreichen. Als Kathode dient eine Cu-überzogene Pt-Schale. Aus einer Lsg., die Zn-, Cd- und NH_4-Sulfat enthält (etwas mit H_2SO_4 angesäuert), scheidet sich mit 0,3 Amp. das Cd vor dem H_2 aus, während Zn in Lsg. bleibt. *H. D.*

Edgar F. Smith. Die Verwendung einer Quecksilberkathode in der elektrochemischen Analyse[5]). — Vf. hat untersucht, ob sich mit einer Hg-Kathode die negativen Radikale verschiedener Salze und das mit ihnen verbundene Metall bestimmen lasse und die Trennung ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 97; JB. f. 1893, S. 176. — [2]) Compt. rend. **137**, 853—855. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 116—122. — [4]) Daselbst, S. 217—221; Chem. News **88**, 5—6. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 883—892.

schiedener Metalle durchgeführt werden kann. In einem Becherglas von 50 ccm Inhalt befindet sich auf dem Boden die abgewogene Menge Hg. Die Verbindung mit dem Pol der Batterie bildet ein in das Becherglas eingeschmolzener Platindraht, der durch Umbiegen mit der Kupferplatte verbunden ist, auf der das Glas steht und die mit der Kathode der Batterie verbunden ist. Die Anode bildet ein Platindraht oder -blech. *Elektrolyse der Sulfate*: Bei den angegebenen Versuchen schwankten die Stromstärken von 0,02 bis 0,13 Amp., die Spannung von 2,25 bis 5,5 Volt und erforderte die Ausfällung $3^1/_2$ bis 5 Stunden Zeit. Während des Stromdurchganges wurde dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das Volumen der Waschflüssigkeit 500 ccm betrug und in ihm die Schwefelsäure durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Na_2CO_3 titriert. Das Amalgam wurde durch Waschen mit Alkohol und Äther von Wasser befreit. Untersucht wurden vom Vf. $CuSO_4$, $NiSO_4$ und $ZnSO_4$; es stimmen die durch Titration erhaltenen Werte mit den durch Wägen des Amalgams erhaltenen Zahlen sehr gut überein. Vf. hat gefunden, daß sich Fe in schwefelsaurer Lsg. nach dieser Methode sehr gut von Uran, Titan, Zirkon und Thor trennen läßt. Von den Metallen waren je 0,1 g in Lsg. Nach Zufügen von 0,25 ccm einer 50 %igen H_2SO_4 wurde mit Strömen von 0,25 bis 0,5 Amp. (22 qcm Kathodenoberfläche) bei 6 bis 8 Volt $4^1/_2$ bis 5 Stunden elektrolysiert. *Elektrolyse der Nitrate.* Die Elektrolyse der Nitrate wurde am $Ni(NO_3)_2$ untersucht. Auch hier war die Fällung bei 0,1 bis 0,2 Amp. und 3 bis 3,5 Volt nach 6 Stunden eine vollständige. Die Säure war nicht zu Ammoniak reduziert. Auch bei Nitraten kann also diese Methode zur Bestimmung von Metall und Säure dienen. *Elektrolyse der Haloide.* Cl und Na wurden in einer NaCl-Lsg. mit Hg-Kathode dadurch gleichzeitig bestimmt, daß als Anode ein versilbertes Platinkörbchen diente. Nach beendeter Ausfällung wurde das Chlor durch Wägen des Chlorsilber-Platinkörbchens bestimmt, das durch Waschen mit Alkohol und Äther gereinigt war. Durch Umkehren des Stromes mit einer Pt-Spirale als Kathode wurde das Na in Lsg. gebracht und titrimetrisch mit Säure bestimmt. Gleich gute Resultate wurden bei der Elektrolyse von $BaCl_2$ und $SrBr_2$ erhalten. *Op.*

Edgar F. Smith. Metalltrennungen auf elektrolytischem Wege [1]. — Vf. gibt die näheren Versuchsbedingungen (Konzentration, Stromdichte, Spannung und Temperatur) zur elektrolytischen Trennung von Ag und Hg, von Se und Te in Cyankalium- und salpetersaurer Lsg., und bespricht die gleichen Verhältnisse bei der Trennung von Cu von Se in Cyankalium-, salpetersaurer und schwefelsaurer Lsg., sowie die von Cu von Te in salpetersaurer Lsg. *Op.*

F. A. Gooch und H. E. Medway. Die Anwendung einer rotierenden Kathode bei der elektrolytischen Bestimmung der Metalle [2]. — Um die störende Wirkung der Wasserstoffentwickelung bei größerer Stromdichte zu vermeiden, versuchen Vff. die Anwendung rotierender Kathoden. Die Kathode besteht aus einem Platintiegel, der durch einen Gummistopfen mit der Welle verbunden ist. Die Welle wird durch einen Elektromotor angetrieben. Es gelang Vff. auf diese Weise, selbst bei

[1] Amer. Chem. Soc. J. **25**, 892—896. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 414—419; Sill. Amer. J. **15**, 320—323.

einer Stromdichte bis 13 Amp. für 100 qcm aus mit H_2SO_4 angesäuerter Lsg. Kupfer rasch auszufällen. Säuert man mit HNO_3, so erfordert die Ausfällung etwas längere Zeit. — Zu 50 ccm $AgNO_3$-Lsg. wurde soviel KCN-Lsg. zugesetzt, daß der zuerst gebildete Niederschlag von Silbercyanid sich wieder löst, mit 3 ccm verdünnter H_2SO_4 und hierauf soviel NH_3 versetzt, daß sie stark alkalisch reagiert. Das Silber ließ sich genau und rasch bestimmen und wurden Stromdichten bis zu 8 Amp. pro 100 qcm angewandt. Ebensogut ging die Ausfällung von Nickel. Nickelammonsulfat wurde in 25 ccm H_2O gelöst, mit 20 ccm starkem NH_3 versetzt und darin 1 g $(NH_4)_2SO_4$ gelöst. Die Stromdichten konnten hier bis 1,33 Amp. gesteigert werden. Die auf der rotierenden Kathode (30 qcm Oberfläche) erhaltenen Niederschläge waren in allen Fällen hinreichend kohärent und kompakt, um ein genaues Abwägen und Arbeiten zu gestatten, sogar dann, wenn die Stromdichten sich innerhalb weiter Grenzen änderten. Andere Metalle verhalten sich ähnlich. *Op.*

E. S. Shepherd. Ein Apparat für elektroanalytische Metallbestimmungen mit rotierender Kathode [1]). — Vf. verwendet statt des Tiegels (vgl. voriges Referat, Gooch und Medway) eine mit Löchern versehene, wagerecht liegende, rotierende Platinscheibe. Als Analysenbeispiel wird Chalkopyrit angeführt. *H. D.*

Franz F. Exner. Die schnelle Trennung der Metalle auf elektrolytischem Wege [2]). — Vf. untersucht die Brauchbarkeit einer schnell rotierenden (500 bis 600 Umdrehungen in der Minute) Anode. Dieselbe bestand aus einem Platindraht, der spiralförmig zu einer Scheibe aufgewickelt war. Der Elektrolyt, dessen Volumen 115 bis 125 ccm betrug, wurde vor der Elektrolyse zum Kochen erhitzt. Während der Elektrolyse genügte die durch den Strom gelieferte Wärme, die Flüssigkeit heiß zu halten. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde nach Einschalten größeren Widerstandes mit Wasser ausgewaschen. Die näheren Versuchsbedingungen sind angegeben für die Fällung von Cu$(CuSO_4)$ aus schwefelsaurer, salpetersaurer, $(NH_4)SO_4$ sowie NH_3, $(NH_4)NO_3$ sowie NH_3, und Cyankalium enthaltender Lösung. In allen Fällen wurden gute Resultate erhalten. Ebenso gelang die Fällung von Ni (als $NiSO_4$) in $(NH_4)_2SO_4$ und NH_3 sowie in CH_3COOH und NH_3 enthaltender Lösung. Zn$(ZnSO_4)$ fällt quantitativ aus einer Lösung, die Natriumacetat und Essigsäure oder NaOH enthält. Aus KCN-Lösung fallen die beiden letzteren nicht, wohl aber Ag. Mit Bi [als $Bi(NO_3)_3$] erhielt Vf. nur aus salpetersaurer Lsg. allein oder als Amalgam niedergeschlagen (nach Vortmann) gute Resultate. Hg$(HgNO_3)$ fällt aus salpetersaurer, Co (als $CoSO_4$) besser aus einer NH_3 und Na-Acetat enthaltenden Essigsäure als aus NH_3 enthaltenden $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. Cd wurde in schwefelsaurer, in Na-Acetat und K_2SO_4 enthaltender Lsg. und in NaOH enthaltender KCN-Lsg. elektrolysiert und quantitativ niedergeschlagen, Fe (Eisenammoniakalaun) in Ammonoxalat und Oxalsäure enthaltender, Pb [als $Pb(NO_3)_2$] in salpetersaurer, Natriummolybdat in K_2SO_4 enthaltender schwefelsaurer Lsg., Zinnammonchlorid in Ammonoxalatlösung, Gold in einer Lsg., die KCN enthielt. $SbCl_3$ wurde in einer zur

[1]) J. phys. Chem. 7, 568—570. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 896—907.

Lsg. hinreichenden Menge HCl gelöst und nach Zusatz von NaOH, NaSH und KCN elektrolysiert. *Trennungen.* Cu wurde von Ni und ebenso von Zn in einer Lsg., die neben NH_4NO_3 freie HNO_3 enthielt, getrennt. *Op.*

F. W. Küster und Max Grüters. Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung [1]). — Beim Neutralisationspunkt stellt sich das Minimum der Leitfähigkeit ein und läßt sich durch Messung der letzteren in Fällen, wo Niederschläge oder Färbungen die Anwendung von Farbenindikatoren unmöglich machen, der Neutralisationspunkt leicht und scharf bestimmen. Lösungen, die mit einem Indikator für Hydroxylionen (Phenolphtaleïn) eingestellt sind, sind bei der Benutzung eines Indikators für H-Ionen nicht scharf richtig. Die Abweichungen sind von der Konz. (dem Volum) und von der Ggw. von Neutralsalzen (Chlornatrium usw.) abhängig. Mit Phenolphtaleïn als Indikator gibt nur Barytwasser genaue Titrationen. Natron- und Kalilauge geben wegen ihres Gehaltes an Carbonat ungenaue Resultate. Phenolphtaleïn gibt in carbonatfreien Lsgg. Farbenumschläge, die mit dem wahren — durch Leitfähigkeit gemessenen — absolut zusammenfallen. Methylorange ist unempfindlicher und ist seine Empfindlichkeit unter dem Einfluß verschiedener Umstände (Verdünnung, Neutralsalze) veränderlich. *Op.*

G. Lunge. Bericht der Indikatoren-Kommission des IX. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie [2]). — Nach einem Hinweis auf die Nachteile, die Lackmus als Indikator besitzt, wird allen technischen Chemikern das Phenolphtaleïn für die Bestimmung organischer Säuren, und das Methylorange für die Mineralsäuren und die kaustischen und kohlensauren Alkalien empfohlen. *Op.*

P. Vaillant. Die Theorie der gefärbten Indikatoren [3]). — Während Ostwald und Nernst einen Indikator dahin definieren, daß er eine schwache Base oder Säure darstellt, deren Farbe von dem des Ions verschieden ist, kommt nach dem Vf. im wesentlichen der Unterschied zwischen der Säure bzw. Base und ihrem Salz in Betracht. Bei der Bestimmung z. B. von KOH mit einem sauren Indikator RH, hat man neben dem Salz RK eine große Menge KOH in Lsg., deren Ionen nach dem Massenwirkungsgesetz die Ionen der schwachen Säure zurückdrängen, so daß nur wenig R-Ionen vorhanden sind. Die Farbe der Lsg. wird also durch RK — das Salz des Indikators — bedingt. Zur Begründung dieser Ansicht teilt Vf. einige colorimetrische Messungen mittels des Spektrometers von Young über p-Nitrophenol und sein Kaliumsalz mit. p-Nitrophenol ist ungefärbt, sein Ion ist gefärbt. Das Kaliumsalz ist gefärbt und wenig dissoziiert. Das Anion hat die gleiche Farbe wie das K-Salz. *Op.*

P. Vaillant. Die Farbe der wässerigen Methylorangelösungen und der Farbenwechsel, welchen die Säuren hervorrufen [4]). — Wenn die Annahme von Ostwald, nach der Methylorange rot und das Anion gelb gefärbt sind, richtig wäre, müßten Lsgg. von Methylorange mit

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 454—459. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 145—149. — [3]) Compt. rend. **136**, 1192—1195. — [4]) Daselbst **137**, 849—851.

zunehmender Verdünnung stärker gelb werden, entsprechend der Zunahme der Dissoziation. Nach Küster dagegen müßte die Lsg. stärker rot werden infolge Bildung des rotgefärbten $H.N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3$. Vf. hat die molekulare Absorption wäss. Lsgg. von Methylorange bei verschiedener Konz. untersucht und sie von ihr unabhängig gefunden. Vf. nimmt daher an, daß die undissoziierten Moleküle wie die Ionen in gleicher Weise gelb gefärbt sind und sich am Farbenumschlag durch Zusatz von Säuren nicht beteiligen. Unter dem Einfluß der Säuren vollzieht sich im Methylorange eine molekulare Umwandlung. Nach dem Vf. erhält man dieses rote Umwandlungsprodukt in Gestalt von kleinen roten Kristallen, wenn man eine konzentrierte alkoholische Methylorangelösung mit HCl versetzt und verdunsten läßt. *Op.*

Julius Stieglitz. Die Theorie der Indikatoren [1]. — Vf. untersucht die Frage nach der Ursache des Farbenumschlages bei Indikatoren und den Grund ihrer verschiedenen Empfindlichkeit. Nach Ostwald wird der Farbenumschlag durch Änderung des Dissoziationsgrades bedingt, indem undissoziiertes Molekül und die Ionen verschiedene Farben besitzen. Vf. ist dagegen Anhänger der „Cromophoren-Theorie“. Bernthsen hat gezeigt, daß Phenolphtaleïn in seinen farblosen Lsgg. die Zusammensetzung eines Lactons besitzt, während seine roten Salze die Salze einer Carboxylsäure sind. Der chromophore, chinoide Komplex $(:C_6H_4:O)$ bedingt die rote Färbung. Den Beweis für die Richtigkeit der Anschauung von Bernthsen haben Nietzki und Burkhard geliefert, die nicht-ionisierte gefärbte Ester des Tetrabromphenolphtaleins mit chinoiden Molekülen und damit isomere farblose lactoide Äther hergestellt haben. Ist also die chromophore chinoide Gruppe nicht vorhanden, so fehlt die Farbe. Nach der „Chromophoren-Theorie“ spielt also bei dem Farbenumschlag die Ionisation keine Rolle, sondern nur diese innere Umwandlung. Bei der Rosanilinreihe kann dieselbe Umwandlung eintreten, indem die freie Base in das farblose isomere Carbinol sich umwandelt. Der Unterschied im Verhalten von Phenolphtaleïn und Rosanilin liegt nur in der Geschwindigkeit, mit der sich die Umwandlung vollzieht. Auch Hantzsch hat nachgewiesen, daß im allgemeinen die Umwandlung einer farblosen organischen Verbindung in ein stärker gefärbtes Salz mit einer Änderung der Konstitution verbunden ist. Bei den zweifarbigen Indikatoren, z. B. Methylorange, rührt nach der Ostwald-Küsterschen Theorie die Gelbfärbung in alkalischer Lsg. von dem negativen Ion her. In sauren Lsgg. ist ein Ion vorhanden, das sowohl negative wie positive Ladung besitzt und rot gefärbt ist. Nach der Chromophoren-Theorie ist der Farbenumschlag durch eine innere Umwandlung bedingt, indem in alkalischer Lsg. Salze mit der Azogruppe, in saurer Salze mit chinoider Zusammensetzung vorhanden sind. Daß die Farbenänderung oft gleichzeitig mit einer Änderung der Ionisation eintritt, rührt daher, daß viele organische Säuren wie Basen unbeständig sind und leicht in Isomere übergehen, die keine Säuren bzw. Basen und infolgedessen nicht ionisiert sind, während ihre Salze beständig sind. Eine derartige Substanz kann als Indikator benutzt werden, wenn die Umwandlung rasch erfolgt und eine chromophore

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1112—1127.

Gruppe betrifft. Was die Empfindlichkeit der Indikatoren angeht, so schließt sich hier der Vf. im allgemeinen der Meinung Ostwalds an, zeigt aber, in welcher Weise durch die Chromophoren-Theorie einige Änderungen bewirkt werden. *Op.*

A. A. Bonnema. Über Methylorange und Phenolphtaleïn [1]). — Vf. beschreibt die bei der Benutzung dieser Indikatoren auftretenden Erscheinungen, die er teils durch die elektrolytische Dissoziation, teils durch Hydrolyse erklärt. *Op.*

M. Wegner. Verwendbarkeit von Indikatoren bei der Bestimmung von Alkali bei Gegenwart von Nitrit und Formiat [2]). — Titriert wurde mit Salzsäure oder Oxalsäure ein technisches Nitrit, das nach der Gleichung $NaNO_3 + HCO_2Na + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O + NaNO_2$ dargestellt war. Geprüft wurden folgende Indikatoren: Lackmus, Azolitmin, alizarinsulfonsaures Natrium, Galleïn, Methylorange, Salicylatindikator, Resazurin, Congorot, p-Nitrophenol, Lackmoid, Rosolsäure und Jodeosin. Nach den Erfahrungen des Vfs. eignet sich zur Alkalimetrie bei Ggw. von Formiat und Oxalat am besten Lackmus (Azolitmin) und alizarinsulfonsaures Natrium, bei Anwesenheit von Nitrit ist vorwiegend das letztere und Galleïn geeignet; gut brauchbar sind ferner Lackmus, Salicylatindikator und Rosolsäure. *Op.*

Wilhelm Vaubel. Über die Jod-Tannin-Reaktion als empfindlichste Methode zum Nachweis von Hydroxylionen [3]). — Vf. bestätigt die Beobachtung von Nasse [4]), der gefunden hat, daß wässerige wie alkoholische Lsgg. von Tannin, Gallussäure und Pyrogallol in Ggw. von neutralen oder „sauren“, das Tannin usw. übrigens weder fällenden noch färbenden Salzen durch Jodlösung eine schön purpurrote Färbung annimmt, die dann in Braun übergeht. Die spektralanalytische Untersuchung der Jodtanninreaktion ergibt nach früheren Versuchen des Vfs., daß das Auftreten der Rotfärbung auf Lsg. des Jods als Molekül im ungebundenen Zustande zurückzuführen ist, während bei dem Übergang in Gelbbraun eine Anlagerung an die mitgelösten Körper stattfindet. Vf. wendet sich gegen den Ausdruck „saure Salze“ in obiger Mitteilung, der falsch ist. Es hat sich gezeigt, daß die Rotfärbung nur dann vorübergehend auftritt, wenn Hydroxylionen vorhanden sind, und daß die Intensität mit der Anzahl der Hydroxylionen wächst. Fernerhin tritt die Rk. bei einer ganzen Reihe von sog. Neutralsalzen in ganz schwacher Weise und rascher vorübergehend auf, so daß Vf. daraus den Schluß zieht, daß die Jodtanninreaktion eine der empfindlichsten, wenn nicht vorerst die empfindlichste und am raschesten ausführbare Methode zum Nachweis von Hydroxylionen ist. *Op.*

A. Goldberg und K. Naumann. Paranitrophenol als Indikator [5]). — Vff. finden, daß Paranitrophenol in geringen Mengen (0,2 ccm in einer Lsg. 1 : 1000) als Indikator benutzt, gegen Kohlensäure empfindlich ist und also nicht, wie Spiegel [6]) behauptet hat, als Ersatz des Methylorange dienen kann. Die Kohlensäureempfindlichkeit des Nitro-

[1]) Pharm. Weekblad 40, 797—800; Ref. Chem. Centr. 74, II, 963—964. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 153—157. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 1073—1074. — [4]) J. pr. Chem. 63, 381. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 644—647. — [6]) Ber. 33, 2640.

phenols kann jedoch bei Anwendung von viel Indikatorlösung (1 bis 4 ccm) zum Ausgleich gebracht werden. Bei der Titration von SO_2 mit normaler Natronlauge tritt unter Anwendung von Nitrophenolnatrium Gelbfärbung ein, sobald die Bildung von $NaHSO_3$ erreicht ist, doch ist der Übergang unscharf. Ebensowenig läßt sich mit diesem Indikator Essigsäure mit Natronlauge titrieren. Bei Ameisensäure liefert das Paranitrophenol Zahlen, die denen bei der Anwendung von Phenolphtaleïn sehr nahe kommen. — Unter gewissen Verhältnissen läßt sich auch die Nitrosalicylsäure als Indikator verwenden, doch ist auch sie kohlensäureempfindlich. *Op.*

J. H. Kastle und Mary E. Clark. Jodcyan als ein Indikator für Säuren [1]. — Vff. haben gefunden, daß die von E. v. Meyer [2]) beschriebene Umsetzung $HJ + JCN = HCN + J_2$ für Jodide allgemeine Gültigkeit hat. Jodcyan setzt sich mit mäßig verdünnter JK-Lsg. um, ebenso mit HgJ_2, das in Wasser suspendiert ist; weiter reagiert es auch mit C_2H_5J bei 150°. Die Umsetzung des JCN mit den Metallsalzen hängt von der Konz. ab. Bringt man 1 ccm n-KJ-Lsg. unter Zusatz von Stärke mit 1 ccm $^1/_{100}$ n-JCN-Lsg. zusammen, so entsteht eine blaue Farbe. Mit $^1/_{100}$ n-KJ-Lsg. entsteht diese Blaufärbung nur in Ggw. einer Spur Säure. Diese Rk. auf Säuren ist von großer Schärfe. Vff. haben ihre Empfindlichkeit gegenüber einer großen Anzahl von Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfosäure, p-Nitrotoluolsulfosäure, Oxalsäure, Buttersäure und Kohlensäure untersucht. Die Empfindlichkeit der Rk. hängt sehr von der Reinheit des JCN ab. Die Säuren — mit Ausnahme der CO_2 — können noch in Verdünnungen von einem Mol.Gew. in Grammen auf 20000 bis 40000 l, die Kohlensäure kann noch in einer Verdünnung von 77 : 1000000 nachgewiesen werden. Mit Jodcyan läßt sich, wie sich aus einem Vergleich mit der Empfindlichkeit anderer Indikatoren ergibt, dieselbe Menge HCl erkennen wie mit Lackmus und Phenolphtaleïn. Die Empfindlichkeit der Rk. ist nicht von der Stärke der Säure abhängig. *Jodcyan als ein Reagens zur Bestimmung der Hydrolyse der Salze.* Setzt man zu 1 ccm eines Salzes von bekannter Konz. 1 ccm $^1/_{100}$ n-KJ-Lsg., 1 ccm einer 0,1 %igen Stärkelösung und 1 ccm einer $^1/_{100}$ n-JCN-Lsg., so kann man nach der Stärke der Blaufärbung und der Zeit bis zu ihrem Auftreten die Stärke der Hydrolyse des untersuchten Salzes beurteilen. Vff. haben eine große Anzahl von Salzen nach dieser Methode untersucht und z. B. gefunden, daß KNO_3, K_2SO_4, $MgSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ in gleicher Weise nicht hydrolysiert sind. Mit KCl tritt eine schwache Blaufärbung ein, was durch die wahrscheinliche Bildung von geringen Mengen KJ erklärt wird. Ebenso soll nach den Vff. $CdCl_2$ überhaupt nicht hydrolytisch gespalten sein. Vff. haben durch Vergleich mit H_2SO_4 die Hydrolyse des Alauns nach ihrer Methode bestimmt und gefunden, daß in einer Verdünnung von 200000 bis 240000 l die Hydrolyse des Alauns 83 bis 100 Proz. beträgt. *Op.*

A. Ossendowski. Über einen aus Irisblüten erhaltenen Indikator [3]). — Der Extrakt aus den Blüten der japanischen Iris (Iris Kaempferi

[1]) Chem. Soc. J. **30**, 87—96. — [2]) J. pr. Chem. **36**, 292, 299. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 845—846.

Hors.) bildet einen empfindlichen Indikator von violetter Farbe. Mineralsäuren geben hellrote Färbung, organische Säuren dunkelrote, Basen geben grüne Färbung. *Kpn.*

W. Heber Green. Einstellung von Salzsäure mit isländischem Doppelspat[1]). — Bei der Darstellung von Normalschwefelsäure nach Masson durch Zufließenlassen eines gemessenen Volumens HCl zu einer genau abgewogenen Menge Doppelspat und Wägen des übrigbleibenden Doppelspates sind verschiedene Fehlerquellen zu berücksichtigen. Die Bürette zum Abmessen des Volumens muß gut gereinigt sein. Vf. bestimmt den Gewichtsverlust, den verschiedene Glassorten in Berührung mit HCl- und $CaCl_2$-Lsg. in heißem und kaltem Zustande erleiden. Um den Angriff des Glases durch die Säure und die Chlorcalciumlösung nach Möglichkeit zu vermeiden, benutzt Vf. Jenenser Glas, in dem angesäuertes Wasser drei bis vier Stunden gekocht wurde. Vf. bestimmt das Molekulargewicht des Doppelspates durch Fällung des Chlors der Chlorcalciumlösung mit Silbernitrat und erhält den Wert 100,02. Bei Berücksichtigung obiger Fehlerquellen ist die Methode nach Masson die genaueste zum Einstellen von Normalsalzsäure. *Op.*

Rich. Witte. Borax als Urmaß in der Sättigungsanalyse[2]). — Vf. empfiehlt an Stelle des $CaCO_3$ reinen, durch Umkristallisieren gewonnenen, lufttrockenen Borax zur Einstellung von n-HCl zu benutzen. Man wägt 38,2 g genau ab, füllt die Lsg. auf 1000 ccm und titriert einen aliquoten Teil der Lsg. unter Zusatz von etwas Dimethylamidoazobenzollsg. mit der einzustellenden HCl, bis die blaß gelbliche Färbung der Lsg. eben in Nelkenrot übergeht. $(Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O) + 2\,HCl = 2\,NaCl + 4\,H_3BO_3 + 5\,H_2O$. 1 ccm $^1/_2$ n-HCl entspricht 0,0955 g $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$ bzw. 0,062 g H_3BO_3. *Tr.*

S. P. L. Sörensen. Über die Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Maßanalyse[3]). — Bei der Benutzung von Natriumoxalat in der Maßanalyse wird eine genau abgewogene Menge der Substanz durch Rotglühhitze in Kohlenoxyd und Na_2CO_3 zerlegt, das zur Best. des Säuregehaltes dient. Der das geglühte Natriumoxalat enthaltende Tiegel wurde in ein Becherglas mit einer bestimmten Menge H_2SO_4 von bekanntem Gehalt gebracht und durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Auflösung beschleunigt. Nach Vertreibung der CO_2 wurde die Fl. in einem Kölbchen mit dem Indikator versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt, während ein von sauren oder ammoniakalischen Dämpfen und Kohlensäure befreiter Luftstrom auf die Oberfläche der Fl. geleitet wurde. Wie die Versuche des Vfs. beweisen, ist es einerlei, wie man das Glühen des Oxalats vornimmt, nur muß man dafür Sorge tragen, daß die bei der Zerstörung des Oxalats durch zu rasches Erhitzen neben Kohlensäure entstehende Kohle verbrannt wird. Um das Salz wasserfrei zu erhalten, muß man es bei 240 bis 250° trocknen. Bei dieser Temperatur braucht man keine Zers. zu fürchten, die erst bei höherer Temperatur eintritt. Das entwässerte Salz ist nicht hygroskopisch. Das Oxalat zeigt meist — gegen Phenolphtaleïn — alkalische Rk., die von einer Spur Na_2CO_3 herrührt. Die Fl., aus der

[1]) Chem. News **87**, 5—8. — [2]) Apoth.-Zeitg. **18**, 450—451. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 333—359.

man das Oxalat auskristallisieren läßt, wird nämlich schwach alkalisch gehalten, um die Bildung von saurem Oxalat zu vermeiden. Einen zu hohen Gehalt an Na_2CO_3 kann man nach dem Vf. vermeiden, wenn man bei der Darst. des Oxalats vorsichtig eine kleine Menge Oxalsäure gleich vor der letzten Fällung mit Alkohol zufügt. Das Salz ist frei von anorganischen und organischen Verunreinigungen zu erhalten. Folgende Darstellungsmethode empfiehlt Vf. als die beste: Na_2CO_3 wird in einer genügenden Menge H_2O gelöst, um die Kristallisation des Oxalats zu verhindern, dann etwas weniger als die berechnete Menge Oxalsäure zugefügt und die Fl. auf $^1/_4$ eingeengt. Das kristallisierte Salz wird auf einem Filter gesammelt, pulverisiert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Wassertrockenschrank wird das Salz in möglichst wenig heißem H_2O gelöst und von neuem auf $^1/_4$ eingeengt. Das jetzt von Na_2CO_3 freie Salz wird in fast siedendem H_2O gelöst und mit Alkohol gefällt, das Salz mit Alkohol gewaschen und bei 230° getrocknet. Das so hergestellte Oxalat ist auch bei genauen Analysen zur Titration geeignet. *Op.*

S. P. L. Sörensen. Über die Prüfung und die Anwendung normalen Natriumoxalats in der Titrieranalyse [1]). — Vf. stellt Vorschriften zusammen, wie das Natriumoxalat auf Wasser (hygroskopisches und Dekrepitationswasser), Natriumcarbonat, saures Natriumoxalat, anorganische und organische Verunreinigungen zu prüfen ist. *Op.*

O. Kühling. Das Kaliumtetroxalat als Titersubstanz [2]). — Vf. hat die Brauchbarkeit von Kaliumtetroxalat als Titersubstanz, die von den verschiedenen Autoren sehr verschieden beurteilt wird, untersucht und gefunden, daß das Salz sich sehr gut zum Einstellen eignet, wenn es nach einer Methode hergestellt ist, die eingehend beschrieben wird und die sich von der Darstellungsweise Meineckes dadurch unterscheidet, daß das Salz nicht im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, sondern über mehreren Lagen Filtrierpapier aufbewahrt wird, bis es lufttrocken geworden ist. Die vom Vf. erhaltenen Zahlenwerte beweisen, daß auf diese Weise ein Salz von konstanter Zusammensetzung ($C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$) und guter Haltbarkeit erhalten wird. *Op.*

Hugo Ditz und B. M. Margosches. Zur Titerstellung in der Jodometrie [3]). — Nach einer einleitenden Besprechung der als Titersubstanz in der Jodometrie vorgeschlagenen Körper empfehlen Vff. das Kaliumchlorat, welches leicht in großer Reinheit zu erhalten ist. Der zur Ausführung dienende App. ist bereits früher [4]) beschrieben worden. 0,1 g $KClO_3$ wird mit 10 ccm einer 10%igen KBr-Lsg. in die Flasche des App. gebracht, und nachdem das Absorptionsgefäß bis zu $^2/_3$ der Höhe mit 5%iger KJ-Lsg. beschickt worden war, läßt man etwa 50 ccm konz. HCl durch den Tropftrichter zufließen. Das Absorptionsgefäß wird dann mit einem Glasstöpsel verschlossen und nach fünf Minuten langem Stehen läßt man durch den Tropftrichter 500 bis 600 ccm H_2O und hierauf etwa 20 ccm der 5%igen KJ-Lsg. mit mäßiger Geschwindigkeit zulaufen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptions-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 512—516. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1030—1033. — [3]) Daselbst, S. 317—321. — [4]) Ditz u. Knöpfelmacher, daselbst 1899, S. 1195 u. 1217; JB. f. 1899, S. 404.

gefäßes in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen, der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Vff. weisen auf die Vorzüge dieses Verfahrens hin. *Op.*

Launcelot W. Andrews. Titrationen mit Kaliumjodat[1]). — Wenn JK mit Chlorwasser in neutraler Lsg. titriert wird, vollzieht sich die Umsetzung $KJ + 3 Cl_2 + 3 H_2O = KCl + HJO_3 + 5 HCl$; in einer Lsg., die einen großen Überschuß freier HCl enthält, findet dagegen die Rk. nach der Gleichung $KJ + Cl_2 = KCl + JCl$ statt. In beiden Fällen wird das Ende der Rk. daran erkannt, daß eine mit H_2O nicht mischbare Fl. (Chloroform) farblos wird. Wenn man an Stelle von Chlorwasser mit KJO_3 titriert, hängt die Umsetzung, die sich vollzieht, ebenfalls von der Konz. der Säure ab, und zwar in schwach saurer Lsg. nach der Gleichung $5 KJ + KJO_3 + 6 HCl = 6 KCl + 3 J_2 + 3 H_2O$, in stark saurer Lsg. aber $2 KJ + KJO_3 + 6 HCl = 3 KCl + 3 JCl + 3 H_2O$. Im ersteren Falle bleibt der Indikator — die mit H_2O nicht mischbare Fl. — violett, während er im zweiten Falle farblos wird und die überstehende Lsg. durch das JCl gelb wird. Dieses verschiedene Verhalten rührt daher, daß die Hydrolyse von JCl in stark saurer Lsg. zurückgedrängt wird. Die vom Vf. zur Titration benutzte Lsg. enthielt 9,7465 g im Liter, so daß jeder ccm 16,6 mg KJ entsprach. Zu 15 ccm einer Lsg. von reinem KJ (20,6 g im Liter) in einer Glasstöpselflasche wurden 5 ccm $CHCl_3$ und 33 ccm konz. HCl (1,21 spez. Gew.) zugegeben und nach heftigem Schütteln mit der KJO_3-Lsg. titriert, bis das Chloroform seine Farbe verloren hat. Vf. beschreibt die Anwendung der Methode zur Best. von Chromaten, freiem Jod und Chloraten. — Lsgg. von As_2O_3 und $AsCl_3$ können nach der gleichen Methode bestimmt werden. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung $2 AsCl_3 + KJO_3 + 5 H_2O = 2 H_3AsO_4 + KCl + JCl + 4 HCl$. In diesem Fall ist jedoch ein zu großer HCl-Überschuß zu vermeiden, weil sonst der Endpunkt nicht scharf mehr ist, wahrscheinlich infolge Dissoziation des entstandenen $AsCl_5$. Die Konz. der HCl darf — berechnet auf das Gewicht der ganzen Flüssigkeitsmenge — nach beendeter Titration 25 Proz. nicht übersteigen und nicht unter 12 bis 15 Proz. bleiben. Wie Arsen kann auch Antimon und wie Jod Ferrosalze bestimmt werden, wobei die Ggw. von Cu und Fe''' nicht stört. Die Methode ist also einer ausgedehnteren Anwendung fähig als die Bunsensche (Dest. mit KJ und HCl), die in letzterem Falle z. B. bei der Analyse von Parisergrün wegen der Anwesenheit von Cu und Fe''' nicht benutzt werden kann. *Op.*

E. Rupp. Über Metalltitrationen mittels Jodsäure[2]). — Das Metallsalz wurde mit einer bekannten und im Überschuß vorhandenen Menge Kaliumjodat gefällt und in einem aliquoten Teilfiltrate die verbliebene Menge Jodat titrimetrisch nach den Gleichungen $HJO_3 + 5 J = 6 J + 3 H_2O$ und $2 J + 2 Na_2S_2O_3 = 2 NaJ + Na_2S_4O_6$ bestimmt. — *Baryumnitrat.* Die Versuche beweisen, daß Mineralsäuren wegen der Löslichkeit des Jodats in ihnen auszuschließen sind und ein reich-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 756—761; Zeitschr. anorg. Chem. 36, 76—83. — [2]) Arch. Pharm. 241, 435—444.

licher Überschuß von Jodat vorhanden sein soll. Zusatz von Essigsäure ist vorteilhaft, und mineralsaure Lsgg. werden mit Natriumacetat versetzt. — Mit Strontiumsalzen angestellte Versuche verliefen resultatlos. — *Bleilösungen* müssen mit Natriumacetat versetzt werden. — *Mercurisalze* werden in mäßig schwefelsaurer oder salpetersaurer Lsg. gefällt und nach eintägigem Stehen an einem kühlen Raum zurücktitriert. Chloride dürfen nicht zugegen sein, da sich Mercurichloride mit Kaliumjodat nicht umsetzen. — Aus *Mercurosalzen* fällt zuerst ein amorpher Niederschlag von Jodat, der nach einiger Zeit in den kristallinen übergeht. Diese Umwandlung vollzieht sich in salpetersaurer Lsg. rascher; auch schwaches Erwärmen begünstigt sie. Die Best. des *Silbers* geht am besten in salpetersaurer Lsg. vor sich. Umgekehrt gelingt jedoch die Best. von Jodsäure mit Silbernitrat nicht, da das erhaltene Silberjodat stets silbernitrathaltig ist, worauf schon Stas hingewiesen hat. Silbersulfat dagegen läßt sich mit Jodsäure mit gutem Erfolg titrieren. Die Best. von *Wismut* gelingt nicht. Wie die Versuche zeigen, werden in mineralsaurer und essigsaurer Lsg. Jodwerte erhalten, welche auf die Bildung eines sauren Wismutjodats hinweisen. Bei Heißfällungen und auch bei Fällungen mit alkalischen Zusätzen entstehen basische Jodate wechselnder Zusammensetzung. Eine mittlere Grenze ist infolge der Nichtexistenzfähigkeit neutraler Wismutsalzlösungen unerreichbar. *Op.*

Heinrich Walland. Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung für Calcium- und Oxalsäurebestimmung [1]). — Gewöhnlich wird die Kalkbestimmung derart ausgeführt, daß man das Calcium als Oxalat ausfällt, mit heißem Wasser auswäscht und nach Auflösen des noch nicht trockenen Niederschlages in verd. Schwefelsäure die frei gewordene Oxalsäure mit gestelltem Kaliumpermanganat titriert. Da das Calciumoxalat in Wasser etwas löslich ist, erhält man falsche Resultate (einen Verlust von 1,3 bis 1,6 mg CaO), wenn man das Kaliumpermanganat mit einer der üblichen Titersubstanzen eingestellt hat. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle stellt Vf. das Permanganat folgendermaßen ein. Eine gewogene Menge CaO wird in HCl gelöst, als Oxalat gefällt und nach dem Auflösen in verd. H_2SO_4 mit der zu stellenden Permanganatlösung titriert. Der Titer der Permanganatlösung wird hier auf das ursprünglich vorhandene CaO und nicht auf die wirklich vorhandene Menge Oxalsäure bezogen. Vf. hat die so gestellte Lsg. mit anderen auf Fe (Blumendraht), Mohrsches Salz, Oxalsäure und Manganoxalat eingestellten Permanganatlösungen verglichen, indem er damit Kalk bestimmte. Bei Verwendung des Fe-Titers ist der Fehler am größten, = 2,9 Proz., bei Oxalsäure 2,5 Proz., bei Mohrschem Salz 2 Proz., bei Manganoxalat 1,5 Proz.; bei weitem die besten Resultate gab die nach Vfs. Methode eingestellte Lsg., nämlich 0,0 bis 0,3 Proz. *Op.*

Fr. Sachs. Sollen die chemischen Meßgefäße nach der alten Mohrschen Methode oder nach der neuen in Frankreich und Deutschland angenommenen offiziellen Methode graduiert werden [2]). — Vf. spricht sich im allgemeinen gegen das „wahre Liter“ und für das Mohrsche Liter (bei einer Temperatur von 20°) aus. *Op.*

[1]) Chemikerzeit. 27, 922—923. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1903, S. 661—669; Ref. Chem. Centr. 74, II, 391—392.

Heinrick Göckel. Die Meniskuskorrektionswerte von Quecksilber und Wasser [1]). — Nach einer Besprechung der Arbeiten von Bunsen und Geppert weist Vf. auf den methodischen Fehler hin, den L. W. Winkler bei der Best. dieser Korrektionswerte gemacht hat und wodurch sich dessen abnorm hohe Zahlen erklären, beschreibt das von ihm angewandte Verfahren und teilt die so ermittelten Werte für Hg und H_2O und Röhrenweiten von 0 bis 25 mm in verschiedenen Tabellen mit. Beim Hg-Meniskus steigt der in ccm ausgedrückte Korrektionswert allmählich bis zu einem Röhrendurchmesser von etwa 16 mm und bleibt dann konstant; beim H_2O-Meniskus sind die Korrektionswerte beständig im Steigen begriffen. Vf. vergleicht seine Zahlen mit denen Bunsens und Gepperts, mit denen sie teilweise gut übereinstimmen. *Op.*

Heinrich Göckel. Meniskus-Visier-Blende [2]). — Bei dieser geschwärzten Holzblende wird die Parallaxe in der Weise vermieden, daß man das Auge in die Höhe bringt, in der sich Vorder- und Hinterkante der oberen Blendenflächen decken. *Op.*

L. W. Winkler. Die Meniskuskorrektionswerte des Quecksilbers und Wassers [3]). — Gegenüber den Einwänden Göckels [4]) hält Vf. an der Richtigkeit seiner Methode und der nach ihr gefundenen Zahlen fest. Vf. hat die Korrektion nach einer neuen Methode bestimmt und erhält die gleichen Zahlenwerte wie früher. Das Prinzip des von Göckel benutzten Verfahrens ist zwar richtig, doch sind Apparat und Versuchsanordnung unzweckmäßig. *Op.*

W. Schloesser. Über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse [5]). — Vf. gibt eine Übersicht der Gesichtspunkte, nach denen die Kaiserliche Normal-Aichungskommission bei der Aichung verfährt. Vf. weist auf die Nachteile hin, die das „Mohrsche“ Liter gegenüber dem wahren besitzt, bespricht die Normaltemperatur (+ 15° C), das Ablesen der Büretten, bei denen die tiefste Stelle des Meniskus abgelesen wird, die zum Ablesen vorgeschlagenen Hilfsmittel (Kugelschwimmer u. s. w.), die Wirkung der Ausflußzeit auf die Angaben der Büretten und Pipetten und die möglichen Fehlergrenzen. *Op.*

C. Zahn. Bürette mit automatischer Einstellung des Nullpunktes und Entleerung durch direktes Zurückfließen der nicht verbrauchten Flüssigkeit [6]). — Ein Heber dient bei diesem App. zur automatischen Einstellung. Der Vorzug des Apparates soll in schneller Füllung, stets genauer Einstellung des Nullpunktes, sparsamem Verbrauch der Fl. und Schutz derselben gegen äußere Einflüsse bestehen. Auf dem gleichen Prinzip hat Vf. einen App. für Vollpipetten konstruiert. *Op.*

D. W. Horn und Elizabeth M. van Wagener. Eine Methode zum Kalibrieren von Büretten [7]). — Zwei Büretten, deren Enden durch einen genügend langen Kautschukschlauch verbunden sind, werden an einem Stativ so befestigt, daß die eine feststeht, die andere gesenkt und gehoben werden kann. Die zu kalibrierende Röhre steht fest, während

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 49—52. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 1036—1037. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 718—724. — [4]) Vorstehendes Referat. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 953—963, 977—989, 1004—1016. — [6]) Daselbst, S. 282—283; Chemikerzeit. **27**, 69; Mitt. des Kgl. Prüfungsamt. für Wasservers. und Abwässerbes. 1902, S. 164—166; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 247—248. — [7]) Chem. Soc. J. **30**, 96—105.

durch Heben bzw. Senken der graduierten Röhre bestimmte Wassermengen in die zu graduierenden Röhre ein- bzw. austreten. Die so erhaltene relative Graduierung kann in eine absolute dadurch verwandelt werden, daß man das zwischen zwei verschiedenen Marken auslaufende Wasser zur Wägung bringt. Daß man nach dieser Methode eine ziemlich genaue Kalibrierung erreichen kann, beweisen die von den Vff. mitgeteilten Tabellen. *Op.*

A. Gawalowski. Heberpipette [1]). — Diese Heberpipette stellt eine Vollpipette mit extra langem, dreimal kreisförmig gebogenem Ablaufrohr dar, welche in dieser Anordnung als Heber wirkt. *Op.*

C. Kippenberger. Neue Apparate zur Maßanalyse [2]). — Der *neue Bürettenhalter* vermag eine Anzahl Büretten aufzunehmen und gestattet die Anzahl derselben zu vermindern, ohne dabei das Ansehen eines abgeschlossenen Ganzen einzubüßen. Der Bürettenverschluß als Ersatz für den Quetschhahn besteht aus einem Glaskörper, der aus einer 2 cm langen, unten zugeschmolzenen Glasröhre besteht. Dicht über der verschmolzenen Stelle werden vier sich kreuzweise gegenüberliegende Löcher eingeschmolzen. Durch einen Druck mit den Fingern wird eines von den Löchern durch die Rinnenbildung im Gummischlauch freigelegt und der Fl. der Durchgang gestattet. *Op.*

Max Silberberg. Ein neues Eudiometer [3]). — Um die Unbequemlichkeit eines beweglichen Niveaugefäßes zu beseitigen, steckt Vf. die Eudiometerröhre in ein durchsichtiges Mantelgefäß. Beim Ablesen wird die Fl. im Eudiometer und im Mantelgefäß — eventuell durch Ablassen von Fl. aus dem Mantelgefäß durch einen Hahn — auf gleiches Niveau gebracht. *Op.*

Leo Martius. Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Staub in Gasen [4]). — Um die Gase für verschiedene industrielle Zwecke geeignet zu machen, muß man durch Waschprozesse verschiedener Art die festen Bestandteile aus ihnen entfernen. Hierzu ist es nötig, die Menge des Staubes zu kennen. Das gebräuchliche Watteverfahren besitzt den Nachteil, daß die Watte sehr hygroskopisch und die Herstellung eines homogenen Filters aus ihr sehr schwierig ist. Bei dem App. des Vf. dient ein auf einem Metallsieb ruhendes Filtrierpapier als Filter. Das Filter wird samt dem darauf befindlichen Niederschlag in einer gewogenen Platinschale verascht, wobei man jede Überhitzung der letzteren zu vermeiden hat. *Op.*

C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien. Neue Kaliapparate [5]). — Die beiden App. sind sehr leicht und zeichnet sich ihre handliche Form wegen ihrer geringen Zerbrechlichkeit vor dem Geißlerschen Apparate aus. *Op.*

Hans Türk. Ein neuer Kaliapparat [6]). *Op.*

A. Wohl. Gasvolumetrische Bestimmungen im Gaskolben [7]). — Die vom Vf. in Gemeinschaft mit O. Papenberg [8]) beschriebene Methode zur Best. des Stickstoffs in Nitraten läßt sich auf andere gasvolumetrische

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 19—20. — [2]) Chemikerzeit. 27, 1255. — [3]) Zeitschr. landw. Vers.-Wesen Öst. 6, 591—592; Ref. Chem. Centr. 74, II, 391. — [4]) Stahl u. Eisen 23, 735—738. — [5]) Chemikerzeit. 27, 35. — [6]) Daselbst, S. 281. — [7]) Ber. 36, 1417—1422. — [8]) Daselbst, S. 676.

Bestst. mit einer für technische Zwecke hinreichenden Genauigkeit übertragen, wenn man an Stelle der auf Volummessung beruhenden App. sich der Gaskolben bedient und die Best. der Gasmenge am Manometer ausführt. Vf. beschreibt die Ausführungsform des Verfahrens für die *Ammoniakbestimmung mittels Bromnatronlauge* und für die *Kohlensäure in festen Carbonaten*. *Op.*

H. Wdowiszewski. Ein verbesserter Orsat-Apparat für die Analyse von Hochofen-, Generator- und Grubengasen [1]. — Dieser von Hankus konstruierte App. besitzt vor anderen App. den Vorzug der vereinfachten Handhabung. Es werden Vorschriften für die Zus. der Absorptionsflüssigkeiten mitgeteilt, die den Sauerstoff und das Kohlenoxyd besonders schnell und vollständig absorbieren. Die Pipette enthält 140 bis 180 ccm der Lsg. Pyrogallussäurelösung: 48 g KOH werden in 160 ccm dest. Wasser aufgelöst und 28,8 bis 29 g Pyrogallussäure zugefügt. — Ammoniakalische Kupferchlorürlösung: 250 g Ammonchlorid werden in einer Mischung von 730 ccm Wasser und 20 ccm HCl (spez. Gew. 1,1) aufgelöst und 200 ccm Kupferchlorür zugefügt. Die Lsg. wird mit einer Kupferdrahtspirale in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Unmittelbar vor dem Gebrauch setzt man zu 100 ccm der Lsg. 65 ccm NH_3 (spez. Gew. 0,905), so daß sie deutlich nach NH_3 riecht. *Op.*

Friedrich Reidiger. Neues Absorptionsgefäß zum gasanalytischen Apparat nach Orsat [2]. — Bei diesem Absorptionsgefäß vollzieht sich die Absorption in viel kürzerer Zeit als bei dem alten Gefäß, da das Gasgemisch nicht nur mit der Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit in Berührung kommt, sondern durch eine als Gaszuführungsrohr dienende Kapillare in Blasen in der Fl. aufsteigt. *Op.*

Theodore William Richards. Änderungen an Hempelschen Gasapparaten [3]. — Vf. beschreibt eine Absorptionspipette, die sich durch ihre Einfachheit auszeichnet. *Op.*

E. H. Wikander. Eine neue Absorptionspipette [4]. — Diese Pipette ist im Prinzip der Ettlingschen ähnlich. Da jedoch die Kapillare bei ihr nicht gebogen ist, läßt sie sich leichter reinigen. Der App. zeichnet sich noch dadurch aus, daß er handlicher, bequemer zu schütteln und leicht zu entleeren ist und daß zum Überführen des Gases in die Pipette ein geringer Druck nötig ist. *Op.*

A. Wohl. Manometer mit Nullpunktseinstellung und Visierlupe [5]. — An dem U-Rohr des Manometers ist an deren tiefster Stelle ein mit Hg gefüllter Gummiball angebracht, der zur Nulleinstellung des Hg-Niveaus dient. Zum Ablesen wird eine Visierlupe mit Nonius benutzt. *Op.*

Hermann Schelenz. Bestimmung des spezifischen Gewichts in der Geschichte [6]. — Die Arbeit enthält einen historischen Überblick über die verschiedenen Methoden zur Best. des spez. Gew. *Op.*

Ulrich. Aräometer, dessen Belastungskugel eine Öse zum Anhängen verschieden schwerer Körper hat, und welches demgemäß eine mehrfache Skala aufweist [7]. *Op.*

[1] Stahl u. Eisen 23, 261—264. — [2] Chemikerzeit. 27, 435. — [3] Chem. News 87, 37—38. — [4] Chemikerzeit. 27, 845—846. — [5] Ber. 36, 674—676. — [6] Chemikerzeit. 27, 88—91. — [7] Daselbst, S. 705—706.

K. Kannegießer. Hydrostatische Zeigerwage [1]). — Diese, einer Briefwage ähnliche hydrostatische Zeigerwage besitzt an Stelle der Wagschale bei dieser ein Tauchgefäß und soll zur Best. des spez. Gew. oder Raumgehaltes fester Körper dienen. *Op.*

G. Guglielmo. Einige Modifikationen des Volumenometers, über die Art des Arbeitens damit und über ein Gewichtsvolumenometer [2]). — Das Instrument von Say läßt sich durch einige kleine Abänderungen leicht so gestalten, daß es, ohne an Einfachheit einzubüßen, doch genügend genau wird. Noch genauer wird es, wenn man ein von Rüdorff angegebenes Prinzip auf das Volumenometer von Say überträgt, indem man nämlich eine gewisse Menge Quecksilber ausfließen läßt, dieses wägt und die hierdurch bewirkte Ausdehnung der eingeschlossenen Luft oder die Druckänderung mißt. *Bdl.*

L. Zehnder. Ein Volumenometer für kleine Substanzmengen [3]). — Dem beschriebenen App. liegt die folgende Theorie zu Grunde: Wird in eine Barometerleere vom Vol. R ein Stöpselglas vom Außenvol. G und dem Innenvol. C eingeführt, das mit der zu untersuchenden Substanz vom Vol. S beschickt ist, so gelangt gleichzeitig ein Luftvol. $C - S$ (von t^0 unter b^{mm} Druck) in das Barometer, das sich auf das Vol. $R - G - S = V - S$ ausdehnen kann; ist die Temp. der ausgedehnten Luft t_1, ihr Druck $= b - h_1$ (h_1 ist die dem Vol. $V - S$ entsprechende Quecksilbersäule), so gilt nach dem Boyleschen Gesetz

$$\frac{C - S}{V - S} = \frac{(b - h_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \alpha t_1)}$$

und wenn $t = t_1$

$$\frac{C - S}{V - S} = \frac{b - h_1}{b},$$

woraus sich berechnet

$$S = C - \frac{(V - C)(b - h_1)}{h_1}.$$

Demnach läßt sich mit Hilfe der Konstanten V und C des App. aus Messung von h_1 das Vol. S der Substanz bestimmen. *Kpl.*

Luftpumpen. Gebläse. Gasapparate.

Gustav Christ u. Co. Neue Laboratoriums-Vakuumpumpe [4]). — Diese Kolbenluftpumpe für Antrieb durch einen Elektromotor, Wasserturbine, Heißluftmotor, oder durch die Hand dient hauptsächlich für Vakuumverdampf- oder Vakuumtrockenapparate und erlaubt einen absoluten Druck von 28 mm Hg zu erreichen. Die Pumpe kann, abgesehen vom Evakuieren, auch zum Komprimieren von Luft oder Gasen benutzt werden. *Op.*

Wilhelm Donle. Eine selbsttätige Sprengelsche Quecksilberluftpumpe [5]). — Veranlaßt durch eine Veröffentlichung Kahlbaums [6]),

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 35—36. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 12, II, 617—624. — [3]) Ann. Phys. [4] 10, 40—71. — [4]) Chemikerzeit. 27, 1152. — [5]) Ann. Phys. 10, 313—325. — [6]) Daselbst 6, 590—602.

der in einer vergleichenden Untersuchung über den Wirkungsgrad von Hg-Luftpumpen verschiedener Systeme zu dem Schluß gelangt war, daß seine eigene Konstruktion [1]) die beste sei, hat Vf. durch geeignete Rohrweiten und richtiges Abstimmen des Zuflusses und Ablaufes des Hg seine frühere Konstruktion sehr verbessert, so daß mit ihr eine Röhre von 500 ccm Rauminhalt in zwei Stunden auf Röntgenvakuum gebracht werden kann. *Op.*

L. Zehnder. Über eine automatische Quecksilberstrahlpumpe [2]). — Vf. beschreibt eine Kahlbaumsche Pumpe, die er so vereinfacht hat, daß jeder einigermaßen im Glasblasen Geübte imstande ist, sie selbst herzustellen. *Op.*

F. Neesen. Doppelt wirkende Quecksilberluftpumpe [3]). *Op.*

Ernst Erdmann. Erzeugung hoher Vakua für die chemische Destillation [4]). — Höhere Vakua als mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe lassen sich erhalten, wenn man den Dest.-App. zunächst mit Kohlendioxyd füllt und das Gas durch Eintauchen der Vorlage in flüssige Luft kondensiert. Die Tension des Kohlendioxyds beträgt bei dieser Temperatur nur Hundertstel mm. Vf. hat in einem so hergestellten Vakuum einige hochsdd. organische Verbb. destilliert: o-Nitrobenzoylchlorid, $Kp_{0,5}$: 105°. Destillat erstarrt zu Kristallen vom Smp. 20°. Glycerin, $Kp_{0,056}$: 115 bis 116°. (Nach E. Fischer $Kp_{0,2}$: 143°). 1,2-Naphtylendiamin, $Kp_{0,48}$: 150 bis 151 (Kp_{18}: 214°). p-Amidodiphenylamin, $Kp_{0,026}$: 155° (Kp_{16}: 222°). *W. H.*

Frank L. Hann. Ein billiges und wirksames Wassergebläse [5]). — Dieses Wassergebläse arbeitet auch bei verhältnismäßig geringem Wasserdruck gut. Ein unterschlächtiges Wasserrad treibt durch Riemenübersetzung ein Schaufelrad zum Ansaugen der Luft. *Op.*

R. Roth. Über eine neue Wasserstrahlturbine mit und ohne Magnetdynamo [6]). — Diese Wasserstrahlturbine kann in dreifacher Weise verwendet werden: 1. als Kraftmotor; 2. für elektrotechnische und 3. für elektrochemische Zwecke. *Op.*

Fr. Bolm. Ein neuer Trockenapparat [7]). — Durch diesen Trockenapparat wird ein zweiter (für O oder Luft) für die Elementaranalyse entbehrlich gemacht. Die Umschaltung der Gase läßt sich durch eine einzige Hahndrehung momentan bewirken. *Op.*

C. Glatzel. Dreifach wirkendes Gaswasch- und Absorptionsgefäß [8]). — Bei diesem Gefäß muß das Gas in feinen Bläschen verteilt zweimal die Absorptionsflüssigkeit und dann ein trockenes Absorptionsmittel passieren. *Op.*

H. Vigreux. Neue Wasch- und Sicherheitsflasche [9]). — Vf. hat eine Wasch- und eine Sicherheitsflasche gegen Zurücksteigen der Flüssigkeit konstruiert. Die einfachen Apparate nehmen wenig Platz ein. *Op.*

A. Emter. Kombiniertes Spritz- und Gaswaschrohr [10]). *Op.*

---

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **20**, 78. — [2]) Ann. Phys. **10**, 623—646. — [3]) Physik. Zeitschr. **4**, 743. — [4]) Ber. **36**, 3456—3461. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 770—772; Chem. News **88**, 67. — [6]) Chemikerzeit. **27**, 16. — [7]) Daselbst, S. 1037. — [8]) Daselbst, S. 1060—1061. — [9]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 841—843. — [10]) Chemikerzeit. **27**, 826.

J. Wetzel. Eine neue Form von Gaswaschflaschen und Absorptionsapparaten für die Elementaranalyse [1]). — Um beim Waschen der Gase eine innigere Berührung zwischen Gas und der Absorptionsflüssigkeit herbeizuführen, füllt Vf., um die Oberfläche der letzteren zu vergrößern, die Gaswaschflaschen mit Glaswolle, welche große Flüssigkeitsmengen aufsaugen kann und sich leicht reinigen läßt. *Op.*

Charles Lathorp Parsons. Die Verteilung von Schwefelwasserstoff im Laboratorium [2]). — Vf. beschreibt einen Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat für Laboratoriumszwecke, der bei mäßigem Verbrauch der Reagenzien ohne Bedienung konstanten Druck besitzt. Die Verteilung im Laboratorium geschieht durch ein Bleirohr von 8 mm Durchmesser mit angelöteten T-Stücken von 4 mm Weite. Mit den T-Stücken sind durch Schläuche Stücke von Thermometerröhren verbunden, deren Länge so gewählt ist, daß bei dem gewöhnlichen Druck von 20 cm zwei Blasen in der Sekunde kommen. Das Thermometerrohr wird durch einen Kautschukschlauch mit darin befindlichem Glasstab verschlossen. *Op.*

Heizvorrichtungen.

H. Schimmel. Selbstzündender Bunsenbrenner [3]). — Den Gaszufluß reguliert ein Zweiweghahn, der in der einen Endstellung das Gas nur zu einer mit Platinmohrpille versehenen Nebenleitung führt, in der anderen den Gaszufluß völlig abstellt. Beim Übergang des Hahnes in die Mittelstellung wird die Heizflamme des Bunsenbrenners entzündet, während die Zündflamme erlischt. *Op.*

Bormann. Auseinandernehmbarer Gasbrenner [4]). — Der App. weist keine Verschraubungen auf und ist, da bequem auseinanderzunehmen, leicht zu reinigen. *Op.*

H. Sertz. Bunsenbrenner aus Porzellan [5]). — Vf. hebt die mannigfachen Vorteile eines Bunsenbrenners aus Porzellan hervor. *Op.*

M. L. Quennessen. Neuer Gasbrenner [6]). — Dieser Gasbrenner dient in der Analyse zum Erhitzen der Pt-, Ag- oder Au-Körner mit konz. HNO_3 oder H_2SO_4. *Op.*

Franz Henle. Apparat zum Erhitzen im Gasstrom bei beliebiger Temperatur [7]). — In einen doppelt tubulierten Kolben wird ein weites Rohr zur Aufnahme des Schiffchens eingeführt und gedichtet. Der Kolben wird mit einer bei der gewünschten Temperatur siedenden Flüssigkeit beschickt. *Op.*

H. Wislicenus. Einige neue Hilfsmittel für analytische Laboratorien [8]). — Der *Glühofen zur Fernhaltung der Flammengase* dient dazu, die schädlichen Gase des Bunsenbrenners (H_2SO_4 und HNO_3) von der zu glühenden Substanz fernzuhalten und direkt in den Abzug zu leiten. Der App. ersetzt gleichzeitig Stativ oder Dreifuß. Der Tiegel sitzt auf

---

[1]) Ber. 36, 161—163. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 231—236. — [3]) Chemikerzeit. 27, 1037. — [4]) Daselbst, S. 435. — [5]) Daselbst, S. 455. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 29, 998—999; Chem. News 88, 66—67. — [7]) Chemikerzeit. 27, 813. — [8]) Daselbst, S. 1206.

einer Asbestplatte, auf die — zum Verglühen in O oder in indifferenten Gasen — eine Haube aus dünnwandigem Glas mit Einleitungsrohr gesetzt werden kann. — Der *automatische Beutelapparat* zum Beuteln größerer Mengen mineralischer Pulver ist für Motor- und Handbetrieb eingerichtet. — Die *Kolonnenwasserbäder aus emaillierten Eisenblech* bestehen aus einzelnen Wasserbädern, die durch seitliche Ansätze miteinander verbunden, und deren Niveau durch einen Niveauregler konstant erhalten wird. *Op.*

J. M. Pickel und C. B. Williams. Eine wirksame Asbest- oder Graphitmuffel [1]). — Bei Kaliumbestst. in Düngemitteln waren zur Verflüchtigung der Ammonsalze und der überschüssigen H_2SO_4 früher im Laboratorium der Vff. die Platinschalen auf die Glascylinder von Argandbrennern gesetzt worden und nach Beseitigung der genannten Stoffe schließlich die organische Substanz durch Glühen im Gebläse zerstört worden. Um das Gebläse zu umgehen, haben Vff. nun die Argandcylinder durch Muffeln aus Asbest ersetzt, so daß man bei kleiner Flamme die Ammonsalze verjagen und bei stärkerer Flamme auch die organische Substanz zerstören kann. Da diese Asbestmuffeln sich jedoch ebenso wie Muffeln aus Metall auf die Länge der Zeit nicht als haltbar erwiesen, so sind die Muffeln schließlich aus Graphit hergestellt und nur an der Außenseite mit Asbest bekleidet worden. Wenn man an einem gemeinsamen Glasrohre eine Reihe von Brennern mit aufgesetzten Muffeln anbringt, so läßt sich gleichzeitig eine Reihe von Bestst. ausführen. *Tr.*

K. Friedrich. Über einen Gasflammofen für Laboratorien. Über einige Verbesserungen am Gasflammofen für Laboratorien [2]). — Vf. beschreibt einen von ihm konstruierten Ofen, dessen Hauptvorteil darin besteht, daß sich mit seiner Hilfe im Laboratorium Versuche unter ganz ähnlichen Feuer- und Flammenverhältnissen, wie sie im großen herrschen, anstellen lassen. Er eignet sich auch zur Demonstration des Bleiraffinierens und Treibeprozesses. *Op.*

H. Thoms. Über einen neuen Schüttelschießofen [3]). — Der Ofen liegt mittels einer in seinem oberen Teil an der Längsseite befindlichen Achse in einem Lagerbock und wird durch die seitlich angebrachte und mit einer Kurbelstange in Verbindung stehende Riemenscheibe auf- und niedergehoben. Ein Heißluftmotor oder Elektromotor von $^1/_{40}$ Pferdekraft treibt den Riemen. Das für Leuchtgas eingerichtete Heizrohr hat die Form einer Ellipse. Die Einschlußröhren liegen in Mannesmannröhren, in denen sie durch Spiralfedern festgehalten werden. *Op.*

Timme. Neue elektrische Laboratoriumsöfen [4]). — Der Ofen besteht aus einem Metallgehäuse, in dem sich vier leicht ein- und ausschiebbare Chamotteplatten befinden, in denen die Pt-Drähte eingebettet sind. Die an der Stirnseite vorstehenden Drahtenden sind in die an der Ofen-Vorderseite angeordneten Kontaktklemmen eingeführt. Bei 110 Volt Spannung und 12 Ampère soll in dem Ofen nach dem Vf. ein Effekt von 1600° C erzielt werden. Jeder Teil des Ofens ist bei Beschädigung leicht ersetzbar. *Op.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1277—1280. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 857—861 u. 1077—1079. — [3]) Ber. **36**, 3957—3958. — [4]) Chemikerzeit. **27**, 455.

Alfred Kalähne. Notiz über elektrische Widerstandsöfen [1]). — Vf. beschreibt seine aus dünnwandigen Röhren und feuerfestem Material (Berliner Porzellan, Marquardtsche Masse) bestehenden Öfen. Als Heizdraht dient Nickeldraht. In Tabellen und Kurven wird für verschiedene Öfen das Verhältnis von Ofentemperatur und Energieverbrauch mitgeteilt. Daß, um die Temperatur um 1° zu erhöhen, um so mehr Energie pro Sekunde zugeführt werden muß, je höher die Temperatur des Ofens ist, rührt von dem schnellen Anwachsen der äußeren Strahlung mit steigender Temperatur her. Die Temperaturverteilung hängt von der Gleichmäßigkeit der Wickelung der Heizspirale sehr ab. Durch langsames Anheizen wird die Temperaturverteilung gleichmäßig erhalten. Zu einer rohen Bestimmung der Temperatur des Ofeninneren genügt die Messung der Widerstandsvermehrung des Drahtes. *Op.*

Chas. F. Mc.Kenna. Eine elektrische Proberetorte [2]). — Zur Untersuchung von Hölzern benutzt Vf. ein Jenenser Glasrohr, das in einen Holzfuß gekittet ist, in den zwei Elektroden eingeführt sind, an deren Enden ein Platingewebe zur Aufnahme des zu untersuchenden Holzes befestigt ist. Das Rohr wird durch eine Halbkugel mit Ansatz mittels Klammern in geeigneter Weise verschlossen. Der Ansatz führt durch eine Schlauchverbindung zu einer Absorptionsröhre. *Op.*

Horace Darwin. Ein elektrischer Thermostat [3]). — Das Gefäß, dessen Temperatur konstant gehalten werden soll, befindet sich in einem Ölbad, in welchem zwei elektrisch heizbare Spiralen angebracht sind. Die Stärke des zirkulierenden Stromes wird zwecks genauer Einhaltung der Temperatur vermittelst eines komplizierten Mechanismus automatisch geregelt. *L.*

C. Marie und R. Marquis. Ein Thermostat mit elektrischer Heizung und Regulierung [4]). — Das Bad wird durch einen Pt-Draht geheizt. Der Thermoregulator besteht aus einem mit Aceton gefüllten Gefäß, dessen Niveauschwankung auf eine Hg-Säule übertragen wird, die durch einen Kontakt mit einem Pt-Draht eine Hilfsbatterie ein- bzw. ausschaltet. Der Rührer wird durch einen Elektromotor angetrieben. *Op.*

G. Christ u. Co. Warmwasserapparat [5]). — Der App. besteht aus einer doppelten Rohrschlange; das innere Rohr wird mit der Dampfleitung durch ein Ventil, das äußere mit dem Hahn der Wasserleitung verbunden. Der App. liefert in wenigen Augenblicken nach Öffnen des Hahnes warmes bzw. steriles Wasser. *Op.*

Gustav Christ u. Co. Dampfkochkessel mit liegendem Rührwerk [6]). — Die Rührflügel sind so gestaltet, daß sie die geheizte Bodenfläche vollkommen bestreichen, und dadurch ein Anhängen der Masse verhindern. Da die Rührwelle durch die Kippachse des Kessels geht, kann der Kessel gekippt werden, ohne daß man den Rührer herauszunehmen oder abzustellen braucht. *Op.*

H. Mehring. Schutzaufsatz aus Porzellan auf Wasserbäder [7]). — Der Aufsatz von der Form einer Lampenkuppel trägt innen drei Knaggen,

---

[1]) Ann. Phys. **11**, 257—269. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 415—416. — [3]) Chem. News **88**, 291—292. — [4]) Compt. rend. **136**, 614—615. — [5]) Chemikerzeit. **27**, 408—409. — [6]) Daselbst, S. 55. — [7]) Daselbst, S. 636.

die erlauben, ihn ohne Stativ auf Abdampfschalen verschiedener Größe zu setzen. *Op.*

Fritz Hanfland. Wasserbäder aus emailliertem Schmiedeeisen mit neuen Auflegeringen [1]). — Die schmiedeeisernen emaillierten Wasserbäder können wegen ihrer geringen Stärke rascher als die gußeisernen angewärmt werden. Bei den Auflegeringen ist die innere Kante schräg nach unten gebogen, um dadurch für Rundkolben eine bessere Auflage zu gewinnen. *Op.*

A. Parmentier. Autoklav für mannigfache Zwecke [2]). — Vf. beschreibt die vielseitige Anwendbarkeit dieses in Gemeinschaft mit Léchappé konstruierten Autoklaven. *Op.*

H. Seger und E. Cramer. Ein beachtenswerter Ersatz für metallene Trockenschränke [3]). — Dieser Trockenschrank aus Porzellan leistet gute Dienste, wenn es sich darum handelt, salzsäure- oder salpetersäurehaltige Eindampfrückstände (wie bei der Silikatanalyse) auf höhere Temperatur zu erhitzen. *Op.*

W. Thörner. — Ein beachtenswerter Ersatz für metallene Trockenschränke [4]). — Vf. macht darauf aufmerksam, daß er bereits früher [5]) zu dem gleichen Zweck einen Trockenschrank aus Porzellan konstruiert hat. *Op.*

C. Daeschner. Ein Heizschrank für Scheidetrichter [6]). — Der App. dient dazu, Gemische von Fll., welche sich in der Kälte nur langsam trennen, unmittelbar nach dem Schütteln im Mischgefäß (Scheidetrichter) und ohne die aufrechte Lage desselben zu ändern, gleichmäßig zu erwärmen. Zum Beobachten der Trennungsvorgänge besitzt er zwei Glimmerscheiben. Der Schrank, der mit Gas geheizt wird, kann auch zur Heißfiltration benutzt werden. *Op.*

Destillation. Extraktion.

John Mc. Donald. Ein verbesserter Destillationskolben [7]). — Um aus dem Destillierkolben den festen Rückstand leicht herausnehmen zu können, besteht dieser Kolben aus zwei aufeinander geschliffenen Halbkugeln, die durch drei geeignete Spiralfedern zusammengehalten werden. *Op.*

Heyward Scudder. Die Verhütung des Stoßens [8]). — Zur Verhütung des Stoßens beim Erhitzen von Fll. benutzt Vf. eine Glaskapillare. *Op.*

F. Allihn. Destillation und Rückflußkühler [9]). — Um den vom Vf. konstruierten bekannten Kugelkühler auch zur Dest. verwenden zu können, ist in einer der Endkugeln durch den Mantel hindurch ein kurzes Röhrchen eingeschmolzen, das ein Zurückfließen der Fl. in den Destillationskolben verhindert. *Op.*

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 1108. — [2]) J. Pharm. Chim. [7] 17, 159—162. — [3]) Chemikerzeit. 27, 835—836. — [4]) Daselbst, S. 860. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, S. 511; JB. f. 1888, S. 2614. — [6]) Chemikerzeit. 27, 121. — [7]) Chem. News 88, 16. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 163—165. — [9]) Chemikerzeit. 27, 301.

Wagner und Munz. Neuer Rückfluß- und Destillationskühler [1]). — Der Kühler unterscheidet sich von ähnlichen durch seinen großen Kühlraum und durch die sich diagonal gegenüberstehenden Eintritts- und Abflußröhren. *Op.*

Fr. Wiedmann. Schutztrichter zum Liebigschen Kühler [2]). — Um das Abtropfen von Wasser, daß sich am Liebigschen Kühler kondensiert, auf den heißen Kolben zu vermeiden, benutzt Vf. einen Trichter mit weiter, jedoch kurzer Auslaufröhre und seitlichem Ablaufröhrchen. Der Trichter wird mittels eines Gummischlauchstückes an dem unteren Teil des Kühlers angebracht. *Op.*

Braconnier und G. Chatelain. Ein neuer Kühler [3]). — Dieser Kühler für die Kondensation stark flüchtiger Substanzen besitzt eine doppelte — äußere und innere — Wasserzirkulation. *Op.*

Hermann Pauly. Ein Vorstoß für fraktionierte Destillation [4]). — Dieser Vorstoß mit kugeligen Vorlagen, der es gestattet, vier verschiedene Fraktionen bei vermindertem Druck ohne Unterbrechung der Dest. aufzufangen, besitzt den Vorzug, daß bei häufig vorkommender ungenauer Einstellung die abtropfende Fl. nicht in die falsche Vorlage gelangt, weil der Winkel zwischen den einzelnen Rezeptoren 90° beträgt und diesen dadurch breite Einflußtrichter aufgesetzt werden konnten. *Op.*

Alois Schuller. Destillation in luftleeren Quarzgefäßen [5]). — Bei der Dest. schwer flüchtiger Körper im Vakuum in Quarzgefäßen werden die Quarzgefäße oft von den schmelzenden Körpern oder den sublimierenden Stoffen angegriffen. Pb und Ag haften, sobald der Durchmesser des schmelzenden Tropfens einige mm überschritt, beim Erstarren so fest, daß die Röhren Risse erhielten; das gleiche war bei LiCl und NaCl der Fall. Beim wochenlangen Erhitzen mit der Bunsenflamme entglasen die Gefäße. Zu den Versuchen diente ein 22 cm langes Quarzrohr von 2 cm Weite mit Schliff. Die bisher im Quarzgefäß und im Vakuum destillierten Stoffe sind die folgenden. *Silber* ist schon in festem Zustande flüchtig. *Kupfer* läßt sich sublimieren. *Gold* ist in flüssigem Zustande schon beim Smp. oder mindestens sehr nahe daran flüchtig, wenn auch sehr langsam. *Zinn* destilliert etwas leichter als Gold. *Chlornatrium* sublimiert leicht. *Schwefelsilber* sublimiert leichter als Ag. *Schwefelblei* sublimiert so leicht, daß es im Vakuum nicht geschmolzen werden kann. *Op.*

Charles F. Mabery. Ein Apparat zur kontinuierlichen Vakuumdestillation [6]). — Der App. dient zur kontinuierlichen Vakuumdest. für hochsdd. Fll. *Op.*

Gab. Bertrand. Druckregulator für fraktionierte Destillationen unter vermindertem Druck [7]). — Um den Druck bei Vakuumdestst. konstant zu halten, schaltet Vf. zwischen Pumpe und Destillationsapp. als Regulator ein Barometerrohr ein, das mit seinem oberen Ende einerseits zu dem App., andererseits durch ein seitliches Ansatzrohr und

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 1108. — [2]) Daselbst, S. 1206. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 29, 779—780. — [4]) Chemikerzeit. 27, 729—730. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 37, 69—74. — [6]) Amer. Chem. J. 29, 171—173. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 29, 776—778.

Ventil zu der Pumpe führt. Bei genügendem Evakuieren steigt das Quecksilber in dem Barometer und verschließt das Ventil. *W. H.*

Gab. Bertrand. Vorlage für fraktionierte Vakuumdestillationen [1]). — Das Destillat fließt durch ein beiderseitig durch Hähne verschließbares cylindrisches Gefäß in die eigentliche Vorlage (Reagenzglas). Will man eine neue Fraktion auffangen, so werden beide Hähne verschlossen, mit Hilfe einer seitlichen Röhrenleitung wird Luft in die Vorlage gelassen und ein neues Gefäß vorgelegt. *W. H.*

W. Büttner. Eine neue Form des Büttnerschen Extraktionsapparates [2]). — An dem früher schon beschriebenen App. hat Vf. noch einige Verbesserungen angebracht. Derselbe besteht aus einem kölbchenartigen Destillationsgefäß, das zugleich als Sammel- und Wägegefäß für die abgeheberten Extrakte dient, ferner aus einem cylindrischen Extraktionsgefäß und aus einem in letzteres einzuhängenden kapillaren Heberchen. Auf der Wirkung der Kapillarität beruht das selbsttätige Arbeiten dieses App. Der App. ist von der Firma Carl Wiegand, Dresden, Hauptstr. 32, zu beziehen. *Tr.*

W. Pip. Ein neuer Extraktionsapparat [3]). — Der App. dient zur Extraktion von Fll. mit einer spezifisch leichteren Lsg. wie Äther, Benzin u. s. w. *Op.*

Alfred Stock und Berthold Hoffmann. Über das Arbeiten mit verflüssigten Gasen [4]). — Vff. teilen ihre Erfahrungen über das Arbeiten mit verflüssigten Gasen — insbesondere NH_3 — mit. Bei den gewöhnlichen Biegeröhren oder dem „doppelt gekühlten", leicht schmelzbaren Glase ist wegen der meist hohen Drucke auf das Zuschmelzen und Kühlen besondere Sorgfalt zu wenden. Das verwandte Glas sei blasen- und schrammenfrei. Um die Gefahr des Springens beim Abkülen möglichst zu vermeiden, soll die Wandstärke nicht größer als eben nötig sein (Röhren von 1,2 mm Wandstärke und 10 mm lichter Weite halten einen Druck von etwa 60 atm. aus). — Zur Kondensation der Gase diente als Kühlmittel ein mit flüssiger Luft gekühltes Alkoholbad, als Gefäß ein Weinholdscher Cylinder mit Gummikappe [5]). Zur Isolierung oder Reinigung im Einschlußrohr abgeschiedener Kristalle dienten die früher beschriebenen Filtrierröhren [6]). Vff. beschreiben noch eine Abänderung dieser Filtrierröhren, die ununterbrochenes Extrahieren oder Auskochen mit dem verflüssigten Gase gestattet, und die Schutzmaßregeln, die beim Arbeiten mit solchen Einschlußrohren wegen der Explosionsgefahr zu beobachten sind. *Op.*

Verschiedene Laboratoriumsapparate.

H. Heräus. Über Quarzglas [7]). — Vf. gibt zunächst einen historischen Rückblick aller Versuche, die sich mit dem Schmelzen von Bergkristall beschäftigt haben. Der Quarz wird in Platiniridiumgefäßen

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 778—779. — [2]) Pharm. Centr.-H. **44**, 651—654. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 706; Zeitschr. angew. Chem. **16**, 657—658. — [4]) Ber. **36**, 895—900. — [5]) Daselbst, S. 429. — [6]) Daselbst **34**, 3042. — [7]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 847—850.

geschmolzen. Er geht bei etwa 1700° in die glasige Modifikation über. Chemisch ist das Quarzglas durch Wasser, Säuren und Salzlsgg. unangreifbar. Alkalische Fll. greifen an; ebenso sind alle Oxyde bei hohen Temperaturen dem Quarzglas gefährlich. Gefäße, die auf hohe Temperaturen erhitzt werden sollen, müssen gut gereinigt und nicht mehr mit den Fingern berührt werden, da Schweißteilchen durch ihren Alkaligehalt bei hohen Temperaturen zur Bildung von unentfernbaren Flecken von Alkalisilikat Veranlassung geben. Bei hohen Temperaturen wird er auch von Phosphorsäure angegriffen, indem sich kristallisierte Kieselphosphorsäure bildet. Von oxydfreien Metallen wird der Quarz auch bei den höchsten in Betracht kommenden Temperaturen nicht angegriffen. Die Durchlässigkeit des Quarzes gegen H scheint erst in der Nähe des Erweichungsgebietes merkbare Werte anzunehmen. Die Gefäße vertragen Temperaturen bis 1350°, bei 1500° werden sie plastisch. Die Temperatur bei der Herstellung der Gefäße beträgt etwa 2000°. Das spez. Gew. liegt bei 2,22, seine Härte zwischen Feldspat und Quarz. Sein äußerst geringer Temperaturkoeffizient — bis zu 1000° $^1/_{17}$ von dem des Pt — bedingt seine Unempfindlichkeit gegen Temperaturwechsel. Der Quarz ist durchlässig für den ultravioletten Teil des Spektrums. Läßt man durch eine evakuierte Quarzröhre die Entladungen eines Induktoriums gehen, so tritt ein starker Ozongeruch auf. *Op.*

Ferdinand Kryz. Neue Stative und Gestelle für chemische Zwecke [1]). — Ein Universal-laboratoriumsstativ, -elektrostativ, -tondreieck, ein Reagenzgläsergestell, Sechsringfiltergestell und eine Wasserbadschutzvorrichtung gegen das Umfallen der Kolben werden beschrieben. In einer zweiten [2]) Arbeit beschreibt Vf. einen Pipettenträger, Tüpfelstab, Exsiccatoraufsatz und ein Absorptionsgefäß. *Op.*

F. Allihn. Universaldreifuß mit verstellbaren Zungen [3]). — Auf der unteren Fläche des Dreifußringes befinden sich Ösen mit Schrauben, durch welche die Zungen durchgesteckt werden. Man kann so Tiegel verschiedener Größe ohne Drahtdreieck direkt in den Dreifuß hängen. Die Zungen bieten auch eine sichere Unterlage für Drahtnetze, damit sie sich bei Belastung nicht durchbiegen. Der Universaldreifuß kann auch als Filtriergestell benutzt werden. *Op.*

Hans Kreis. Neue Laboratoriumsapparate [4]). — Der einfache, billige und bequeme App. zur Darst. von Chlorgas aus Chlorkalkwürfeln ist im Prinzip dem alten Kekuléschen Gasentwickelungsapparat nachgebildet. — Vf. beschreibt weiter einen bequemen Stöpsel für ein Sedimentierglas zum Abgießen der überstehenden Fl. — An Stelle einer gekühlten und mit Wachs überzogenen Glasplatte beim Nachweis des Fluors mittels Fluorwasserstoff, läßt Vf. den Fluorwasserstoff durch eine durchlochte Pt-Platte, die den Tiegel im übrigen verschließt, direkt auf eine kleine Glasplatte (z. B. Objektträger) wirken. *Op.*

A. Gwiggner. Rapid-Analysentrichter [5]). — Das Abflußrohr des Trichters ist als längere Kapillare ausgebildet und am Übergang des Trichters zum Kapillarrohr befindet sich ein erweiterter Ansatz. *Op.*

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. **6**, 74—75; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 801. — [2]) Allgem. österr. Chemiker- u. Technikerzeit. **21**; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 1387. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 664. — [4]) Daselbst, S. 281. — [5]) Daselbst, S. 889.

R. Braun [1]) teilt mit, daß derartige Trichter bereits seit längerer Zeit in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Insterburg im Gebrauch ist. *Op.*

Anton Waegner. Filtriervorrichtung für Goochsche Tiegel [2]). — Bei Anwendung des Goochtiegels ist es oft notwendig, das zuerst durchgehende, trübe Filtrat nochmals aufzugießen. Um dies einfacher und sicherer als bisher durchführen zu können, wird an Stelle des Filtrierkolbens ein Scheidetrichter verwendet, aus welchem das sich in demselben ansammelnde Filtrat in ein Becherglas abgelassen werden kann, um dann nochmals aufgegossen zu werden. *Dz.*

H. Schumacher. Apparat zum selbsttätigen Auswaschen von Niederschlägen im Filter [3]). *Op.*

A. Buss. Neue Laboratoriumsapparate [4]). — Das Filtriergestell gestattet auf geringem Raume mehrere Filtrationen gleichzeitig vorzunehmen. Um die Waschwässer, die nicht mehr benutzt werden sollen, direkt zum Ausgußbecken zu leiten, dient ein rechteckiges, flaches Gefäß aus Bleiblech mit geneigter Lage, das an seinem tiefsten Punkte ein Abflußrohr trägt. — Bei der Heizvorrichtung für Extraktionsapparate für Extraktionen bei hoher Temperatur steckt der Soxlethapparat in einem Blechgefäß mit Vorrichtung für konstantes Niveau. Das Gefäß ist mit Glycerin gefüllt, das durch einen Ringbrenner erhitzt wird. Vf. beschreibt dann noch eine andere Konstruktion für den gleichen Zweck für größere Substanzmengen. Dieser App. besteht aus Metall. *Op.*

E. Thon. Neuer Scheidetrichter [5]). — Um bei den üblichen Scheidetrichtern den seitlichen Querhahn und die durch ihn bedingten Übelstände zu beseitigen, wird hier der Hahn, der am oberen Tubus und im Ansatzrohr gleichzeitig eingeschliffen ist, von oben eingeführt. *Op.*

H. Rabe. Einschalthahn [6]). — Dieser Einschalthahn soll bei Gasmessungen beim Kammerprozeß, bei Feuerungen u. s. w. dazu dienen, ohne irgend eine Gefahr für die Meßapparate, die Differenz der abzulesenden Drucke zum direkten Ausdruck zu bringen. Charakteristisch für ihn ist, daß die eine Meßleitung ihren Druck erst auf beide Schenkel zugleich überträgt und sodann die andere Meßleitung die vorhandene Druckdifferenz herstellt. *Op.*

Stiebel. Neuerungen an Spritzflaschen [7]). — Um bei analytischen Arbeiten das Abtropfen von der Spitze zu vermeiden, beschreibt Vf. eine geeignete Anordnung der Ausflußröhre. *Op.*

Martin Wallach Nachf., Kassel. Ein neuer Kochflaschenisoliergriff [8]). — Dieser billige und an jeder Flasche leicht zu befestigende Isoliergriff dient für Kolben, die heiße Fll. enthalten (Spritzflasche u. s. w.), und besteht aus einem entsprechend gebogenen, handbreiten und schwach federnden Blechstreifen zum Anbringen eines Tuches. *Op.*

G. Plancher. Ein Rührer und Kühler [9]). — Dieser Metallkühler mit Wittschem Rührer soll bei Rkk. Verwendung finden, die sich in der Wärme zwischen flüchtigen Stoffen vollziehen. *Op.*

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 930. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 6, 410. — [3]) Chemikerzeit. 27, 1060. — [4]) Daselbst, S. 812—813. — [5]) Daselbst, S. 796. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 136—137. — [7]) Chemikerzeit. 27, 435. — [8]) Daselbst, S. 54. — [9]) Gazz. chim. ital. 33, I, 512.

Wilhelm Scheermesser. Ein neuer Exsiccator [1]). — Dieser heizbare Exsiccator dient zum Trocknen von leicht zersetzlichen oder hygroskopischen Präparaten bei Temperaturen bis zu 110° bei jedem gewünschten Vakuum. Der im Exsiccator befindliche Motor mit Ventilator und die Heizplatte werden mit 110 Volt gespeist. Beide sind meist hintereinander geschaltet. *Op.*

J. Haas. Eine neue Exsiccatorform [2]). — Bei diesem, dem Hempelschen nachgebildeten Exsiccator dient eine am Untergefäß oben umgebogene Rinne als Aufnahmeort für das Trockenmittel, wodurch ein leichtes Herausnehmen und eine bequemere Handhabung des Exsiccators ermöglicht ist. *Op.*

Th. Körner. Eine neue Mühle für Laboratorien [3]). — Zum Zwecke der Zerkleinerung von vegetabilischen Gerbmaterialien und ähnlichen Pflanzenteilen hat Vf. eine auf dem Prinzip der Schlagkreuzmühlen beruhende Mühle gebaut. Die innere Peripherie des gußeisernen Gefäßes, welches noch durch eine Tür mit Einwurfsöffnung verschließbar ist, besitzt im oberen Teile feste Rippen und enthält im unteren Teile einen herausnehmbaren Rost. In diesem Gehäuse dreht sich mit großer Geschwindigkeit eine Scheibe um eine das Gehäuse nach hinten durchbrechende Achse, auf der mehrere Vorsprünge angebracht sind. *Op.*

L. Hormuth. Laboratoriumszentrifuge [4]). — Bei diesem App. steht der Deckel während des Zentrifugierens vollständig ruhig. *Op.*

Vorlesungsversuche.

Iwan Schröder. Vorlesungsversuche zur Demonstration physikochemischer Erscheinungen [5]). — Es werden zwei App. angegeben, von denen der eine eine Vereinfachung des App. von Löser zur Demonstration der Lösungswärme ist. Sein Prinzip besteht darin, daß durch Abkühlung des Mantels eines Gefäßes, in welchem die Auflösung vor sich geht, ein mit dem Mantelraum verbundenes Manometer steigt. Der andere App. dient zur Demonstration der anomalen Ausdehnung des im Dissoziationszustande befindlichen Stickstofftetroxyds und besteht aus zwei mit Manometern verbundenen Röhren von gleichem Volum, von denen die eine mit Luft, die andere mit N_2O_4 angefüllt ist. *Kpn.*

Erich Müller. Anschauliche Klarlegung neuer Begriffe der Elektrochemie (osmotischer Druck, Ionen, elektrolytischer Lösungsdruck u. s. w. [6]). — Vf. macht an der Hand von instruktiven Vorlesungsversuchen und mit Hilfe einer Reihe Modelle, die zumeist der Mechanik entnommen sind, die in der Überschrift genannten Begriffe klar. *H. D.*

D. McIntosh. Ein Vorlesungsexperiment mit einem undissoziierten Salz [7]). — Daß die rote Färbung, die beim Zusatz eines Sulfocyanates zu einem Ferrisalz auftritt, von dem undissoziierten Ferrisulfocyanat

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 175. — [2]) Daselbst, S. 1273. — [3]) Daselbst, S. 503. — [4]) Daselbst, S. 1108. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 292—297. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 333—339. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 996—997.

herrührt, muß man deswegen annehmen, weil weder das Ferri- noch das Sulfocyanat-Ion gefärbt ist, weil die Kristalle von Ferrisulfocyanat, die keine Ionen enthalten können, ebenso rot gefärbt sind, weil in Äther, in dem Salze nur wenig dissoziiert sind, die Farbe unverändert ist, und weil ein Überschuß von Sulfocyanat die Farbe verstärkt, während ein solcher von Sulfat sie schwächt. Wird eine Lsg. von Ferrisulfocyanat in einem U-Rohre mit einer Fl. von geringerem spezifischen Gewicht (verdünnter HCl) bedeckt, so verschieben sich beim Durchgang eines elektrischen Stromes ($^1/_{100}$ Amp.) die Farbengrenzen nicht, während sie z. B. in einer mit KOH überschichteten Kaliumkupfertartratlösung oder in einer mit NH_3 überschichteten Kupferammonsulfatlösung wandern, weil sie hier durch das Anion bzw. Kation verursacht sind. Vf. beschreibt einen hierzu passenden Vorlesungsapparat. *Op.*

Richard Meyer. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes [1]). — Vf. benutzt hierzu den Zerfall der freien Thioschwefelsäure in SO_2 und S, die durch Zusatz von SO_2 entsprechend dem Ausdrucke $\frac{H_2S_2O_3}{H_2SO_3} = K$ zurückgedrängt bzw. verhindert wird. Der Versuch wird in zwei Cylindern ausgeführt, von denen die Fl. des einen, welche NaS_2O_3 und H_2SO_4 enthält, sich sehr bald trübt, während die Fl. des anderen, welche aus $Na_2S_2O_3$, H_2SO_3 und H_2SO_4 besteht, sich erst nach dem Austreiben von SO_2 durch einen Luftstrom trübt. *Tr.*

A. v. Dieterich und Lothar Wöhler. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Massenwirkung [2]). — Veranlaßt durch die Beobachtungen von M. M. Richter über das Verhalten des Kaliumsalzes der Stearinsäure, Elaïdinsäure und Ölsäure gegen Kalomel und Phenolphtaleïn teilen Vff. folgenden Vorlesungsversuch mit. Bei einer 0,001 n-KOH-Lsg., die mit Kalomel unter Graufärbung reagiert, wird die Rotfärbung des Phenolphtaleïns beim Schütteln mit Kalomel zum Verschwinden gebracht, da die OH-Ionen verschwinden nach der Gleichung $HgCl + OH' = Hg(OH) + Cl'$. Verwendet man dagegen eine 0,01 n-Kalilauge, so tritt beim Schütteln mit Kalomel zwar ebenfalls Graufärbung ein, die rote Farbe des Phenolphtaleïns verschwindet aber nicht, weil beim Gleichgewicht noch zu viel OH'-Ionen bestehen bleiben. Das gleiche findet auch in der 0,001 n-Kalilauge statt, wenn man ihr einige Tropfen einer gesättigten KCl-Lsg. zugesetzt hat. Beim Erwärmen der roten Lsgg. verschwindet die Rotfärbung und tritt beim Abkühlen wieder ein, weil bei der Erwärmung die Löslichkeit des Kalomels erhöht wird. Die gleiche Umkehrung der Rk. findet statt, wenn man gleiche Mengen 0,01 n-Kalilauge und der gesättigen KCl-Lsg., die mit HgCl bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagieren, erwärmt, indem dann wieder Graufärbung eintritt. Auf Grund dieser Versuche geben Vff. eine Deutung der Richterschen Beobachtungen. *Op.*

Franz Küspert. Demonstration der Reaktionsgeschwindigkeit [3]). — Zu den Versuchen werden $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg., verdünntes Wasserglas (1:10) und verdünntes Formalin (1:60) benutzt. Vf. zeigt den Einfluß der Konz. durch Anwendung verschiedener Mengen Formalin und Wasser.

---

[1]) Ber. **36**, 2978—2979. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 194—197. — [3]) Zeitschr. phys.-chem. Unterr. **16**, 285—287; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 862.

Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit dient die in bestimmten Zeitpunkten zur Entfärbung einer colloidalen Ag-Lsg. nötige Wassermenge. *Op*

Franz Küspert. Demonstration der Wärmeentbindung beim Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds und des Acetylens in Gegenwart katalytischer Stoffe [1]). — Als Katalysatoren für H_2O_2 dienen $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, MnO_2 und PbO_2. In einer 3%igen H_2O_2-Lsg. beträgt z. B. die Temperatursteigerung in 50 ccm 13,5°. Schwach erwärmtes, fein verteiltes Fe (aus Oxalat erhalten) zerlegt Acetylen, indem es sich bis zum Glühen erhitzt. *Op.*

Otto Mayer. Demonstration der katalytischen Wirkung der Eisensalze [2]). — Die Rk. zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium wird durch Ferrosalze katalytisch beschleunigt und durch Cyankalium verzögert. In drei nebeneinander gestellten Cylindern mit sehr verdd. Lsgg. der genannten Stoffe lassen sich die katalytischen Einflüsse durch die Bläuung oder Nichtbläuung von Stärke leicht demonstrieren. Die katalytische Beschleunigung läßt noch 0,000 000 1 g $Fe^{\cdot\cdot}$ erkennen. *Hz.*

Nic. Teclu. Zur Synthese des Wassers durch Verbrennung [3]). — Eine unten offene, ziemlich weite (5,5 cm), senkrecht stehende Glasröhre verengt sich oben in eine enge, rechtwinklige, kurze Röhre, die in der Mitte einer ebenso weiten, an beiden Seiten offenen, senkrecht stehenden Glasröhre angeschmolzen ist. Führt man am unteren Ende der weiten Glasröhre eine Flamme ein, so sammelt sich das Wasser in der dazu parallelen Röhre, die unten ein kleines Ventil trägt. Will man H und O verbrennen, so führt man diese beiden Gase durch Tonröhren, die in einem die weite Glasröhre verschließbaren Kautschukpfropfen stecken, ein. *Op.*

G. Magnani und A. Venturi. Schulvoltameter zur Elektrolyse der Salzsäure [4]). — Das aus einem H-Rohr bestehende Elektrolysiergefäß trägt an den unteren Enden die Kohleelektroden. Die oberen Enden sind mit zwei Barometerröhren verbunden, die sowohl untereinander wie mit einem mit Hg gefüllten Gefäß in Verbindung stehen. Die Lsg. besteht aus 1 Tl. rauchender HCl und 9 Tln. gesättigter Salzlösung. Durch Senken des Hg-Gefäßes wird dann über der Lsg. ein luftverdünnter Raum hergestellt. Beim Durchgang des Stromes soll dann das Hg in beiden Barometerröhren gleichmäßig fallen. *Op.*

Nic. Teclu. Zur Darstellung des festen Kohlendioxyds [5]). — Um den Vorgang des Festwerdens der CO_2 beim Austreten aus einer Bombe sichtbar zu machen, benutzt Vf. eine entsprechende weite Glasröhre, die an mehreren Stellen zu Kugeln verschiedener Größe aufgeblasen ist. Tritt die CO_2 aus der Bombe, so verdichtet sie sich hauptsächlich in der ersten Kugel. Damit das Glas nicht durch Eisbildung undurchsichtig wird, wird es mit einer Mischung gleicher Teile 95%igem Alkohol und 30%igem Glycerin benetzt. Um größere Mengen CO_2 zu erhalten, benutzt Vf. ein Metallrohr, das sich gabelförmig teilt. Die Mündungen der beiden Röhren sind mit Scheiben versehen und so ge-

[1]) Natur u. Schule 1903, S. 171—173; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 1168. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 662—663. — [3]) J. pr. Chem. [2] **67**, 426—428. — [4]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 515—516. — [5]) J. pr. Chem. [2] **67**, 423—425.

bogen, daß sie sich genau in einem Abstand von etwa 6 mm gegenüberstehen. Läßt man die CO_2 eintreten, so strömen die beiden Strahlen direkt gegeneinander, und die gebildete feste CO_2 kann in einem gläsernen Cylindergefäß, das über die Austrittsöffnung geschoben ist, bequem aufgesammelt werden. *Op.*

Adolf Fränkel. Anorganische Präparate als Übungsbeispiele für den Laboratoriumsunterricht [1]). — Vf. bescheibt eingehend die Darstellungsweise von $PbCl_2$, HgJ_2, CrO_3, CrO_2OKCl, CrO_2Cl_2, $FeCl_2 + 4H_2O$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$, $KMnO_4$, $PbCl_4 . 2NH_4Cl$, $Cr(C_2H_3O_2)_3$, S_2Cl_2, $SO_2 . OH . ONO$, SO_2OHCl, Cu (met.) und Mg_3N_2. *Op.*

Karl Egli. Über die Unfälle beim chemischen Arbeiten [2]). — Vf. [3]) setzt seine Aufzählung der Unfälle beim chemischen Arbeiten im Schulunterricht fest, und zwar behandelt er in vorliegender Arbeit Vergiftungen und Explosionen. *Op.*

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

Armand Gautier. Neue Prüfung der Einwände von A. Leduc bezüglich des Wasserstoffs in der Luft [4]). — Leduc [5]) hat angenommen, daß der N, wie man ihn aus Luft erhält, wenn man dieselbe über glühendes Cu leitet, ganz rein sei. Vf. hat aber nachgewiesen, daß beim langsamen Überleiten von Luft über glühendes Cu große Mengen von H und CH_4 infolge ihrer großen Verdünnung sich der Rk. entziehen und so die Dichte des N erniedrigen. Weiter müssen noch genaue Versuche darüber entscheiden, ob die Behauptung Leducs richtig ist, daß Cu, über das mehrere Liter Luft bei Rotglut geleitet waren, wägbare Mengen H okkludiert. *Op.*

Armand Gautier. Der Wasserstoff der Luft; seine Wirkung auf die Bestimmung der anderen Gase und die Dichte des Stickstoffs [6]). *Op.*

Ch. Renard. Die Reinigung des industriellen Wasserstoffs durch Kälte [7]). — Vf. reinigt den Wasserstoff, der zur Luftballonfüllung dienen soll, durch Abkühlen mit flüssiger Luft. Bei einer Abkühlung auf — 110° wird fast aller AsH_3 beseitigt, bei — 130° ist die Reinigung eine vollständige. *Op.*

L. Olszewski. Neuer Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs [8]). — Vf. hat den vereinfachten App. [9]) von Travers noch weiter

---

[1]) Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **13**, 115—129; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 480. — [2]) Progr. d. Kantonschule Zürich 1903; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 178. — [3]) Chem. Centr. **73**, II, 94. — [4]) Compt. rend. **136**, 21—22. — [5]) Daselbst **135**, 860. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 108—116; siehe Compt. rend. **135**, 1025—1032. — [7]) Compt. rend. **136**, 1317—1318. — [8]) Anz. Akad. Wiss. Krakau 1903, S. 241—246 u. Ann. Phys. **19**, 196—201. — [9]) Phil. Mag. [6] **1**, 411 u. Anz. Akad. Wiss. Krakau 1902, S. 619.

verbessert. In diesem App. sind zum Verflüssigen von 200 ccm H nur 1700 g flüssige Luft nötig. *Op.*

Morris W. Travers und Adrien Jaquerod. Über Temperaturmessung. Teil III: Über den Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes nach der Wasserstoff- und Heliumskala mit konstantem Volumen [1]). — In analoger Weise wie für den Sauerstoff haben die Vff. auch den Sdp. des Wasserstoffs bestimmt. Das Gas war nach der Methode von Travers verflüssigt. Da bei dem Wasserstoff kein Siedeverzug eintritt, ist das Gas leichter zu handhaben als Sauerstoff. Es werden wieder die verschiedenen Dampfdrucke des flüssigen H mitgeteilt. Für 760 mm Hg ergibt sich die Temperatur 20,22° nach der Wasserstoff- und 20,41° nach der Heliumskala. Die Abweichung der beiden Skalen ist hier also noch größer als im vorhergehenden Falle. Sie dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der kritische Punkt des H bei 35°, der des He bei 10° liegt. In einem Anhang werden noch folgende Mitteilungen gemacht: 1. *Smp. des H*: 141° nach der He-Skala. 2. *Reiner H* wurde aus H_2SO_4 und platiniertem Zn entwickelt, durch $KMnO_4$-Lsg. und P_2O_5 geschickt und in Pd absorbiert. Durch Evakuieren des App. konnte das Gas entweichen. 3. *Reines Helium* wurde erhalten, indem das aus Kleveït erhaltene Gasgemisch durch eine in flüssigem H gekühlte Spirale geschickt wurde, wobei Argon und Krypton sich verflüssigten. 4. Der Dampfdruck des festen *Neon* betrug bei 20,4° der Heliumskala 12,8 mm, bei 15,65° 2,4 mm. Da die Werte sehr konstant waren, ist Neon eine homogene Substanz. 5. Aus der Konstanz des Verhältnisses zwischen Sdp. und kritischem Punkte für Argon, Krypton und Xenon interpolieren die Vff. für das Neon den kritischen Punkt 53° und den Sdp. 30° der absoluten Skala. Für das Helium würden die beiden Punkte 10° und 6° sein. Eine Verflüssigung des Heliums ließ sich bei etwa 13° absolut auch durch einen Druck von 60 atm. noch nicht erreichen. *W. H.*

W. G. Mixter. Die Verbrennungswärme von Wasserstoff [2]). — Das vom Vf. zu seinen Versuchen benutzte Calorimeter mit Silberbombe wird eingehend beschrieben. Der Wasserstoff wurde aus Al oder Zn mit NaOH — Dichte 1,1 — entwickelt und beim Passieren einer Flasche mit $2^1/_2$ kg festem KOH hinreichend getrocknet. Der entwickelte H war frei von Verunreinigungen (As, N, C-Verbb. u. s. w.). Als Mittel seiner Versuche findet Vf. die Verbrennungswärme des H zu 33993 $\pm$ 16 cal. Aus einem Vergleich mit den Werten von Thomsen (34031), Schüller und Wartha (34009) und Thau (34061) mit denen des Vfs. ergibt sich als Mittel der Wert 34020, der die Verbrennungswärme von 1 g H bei konstantem Druck unter Bildung von H_2O von 0° in Calorien bei 20° angibt. Für 1 Mol ist die Verbrennungswärme bei 0° = 68040 cal., bei 18° = 67900 cal. für H = 1. Für H = 1,008 beträgt sie bei 0° = 68580 cal., bei 18° = 68440 cal. *Op.*

K. B. Riggs. Die Darstellung von Sauerstoff [3]). — 10 g Kaliumpermanganat werden mit 40 bis 50 ccm H_2SO_4 (1 : 4) übergossen und etwas erwärmt. *Op.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 435—460; vgl. diesen JB., S. 297. — [2]) Sill. Amer. J. **16**, 214—228. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 876.

George Francois Jaubert. Verfahren zur Herstellung von bei Berührung mit Wasser Sauerstoff entwickelnden festen Körpern. [D. R.-P. Nr. 140574][1]). — Ein Alkali- oder Erdalkalisuperoxyd wird mit Chlorkalk in äquimolekularem Verhältnis gemischt und das Gemisch unter Anwendung starken Druckes zu einem festen Stück zusammengepreßt. Das Gemisch ist bei Vermeidung jedweder Spur von Feuchtigkeit sehr beständig und entwickelt — in Wasser gebracht — Sauerstoff nach folgender Gleichung: $CaOCl_2 + Na_2O_2 = CaO + 2 NaCl + 2 O$. *Op.*

George Francois Jaubert. Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Alkalisuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 143548][2]). — Ein Alkalisuperoxyd wird durch einen katalytischen Körper, wie eine Cu-, Co-, Ni- oder dergl. Verbindung bei Gegenwart von zweckmäßig viel Wasser zersetzt. *Op.*

Georges Claude. Die vorangehende Verflüssigung des Sauerstoffs der Luft[3]). — Infolge ihrer verschiedenen Siedepunkte verdampft bei der flüssigen Luft zuerst der Stickstoff und die Fl. reichert sich allmählich an Sauerstoff an. In welcher Weise die Verflüssigung vor sich geht, ob sich beide Gase gleichzeitig oder nacheinander, und dann in welcher Reihenfolge verflüssigen, ist noch unbekannt. Wie die Versuche des Vfs. zeigen, wird beim Verflüssigen der Luft zuerst der O verflüssigt und die Kurven für die Verdampfung haben auch für die Verflüssigung der Luft Geltung. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß, als im App. ein Teil der Luft verflüssigt war, durch einen Hahn die noch nicht kondensierte Luft entfernt und der Gehalt an O in der verflüssigten Luft bestimmt wurde. *Op.*

Georges Claude. Die Extraktion des Sauerstoffs durch teilweise Verflüssigung der Luft[4]). — Nachdem Vf. gezeigt hat, daß bei der partiellen Verflüssigung von Luft zuerst eine sehr sauerstoffreiche Mischung sich verflüssigt, ist es ihm mittels eines einfachen Kunstgriffes gelungen, eine sehr sauerstoffhaltige Fl., die den Gesamtsauerstoff enthält, direkt ohne vorhergehende Verdampfung zu erhalten. Er läßt zu diesem Zwecke die verflüssigten Teile der Luft, in dem Maße, wie sie sich verflüssigen, in umgekehrtem Sinne und im Kontakt mit dem übriggebliebenen Gasgemisch zirkulieren. Hierdurch wird eine rasche und vollständige Entfernung aus dem Gasrückstand erzielt. Je geringer der Druck ist, um so langsamer geht die Kondensation vor sich, aber um so reicher an O ist dann die Flüssigkeit. Mit einem Druck von 0,7 atm. ist es Vf. gelungen, eine Fl. mit 57 Proz. O zu erhalten, während der Gasrückstand ungefähr 97 Proz. N enthielt. Ein solcher vom Vf. erbauter App. liefert stündlich 30 bis 40 cbm einer 92 Proz. O oder 100 bis 120 cbm einer 57 Proz. enthaltenden Fl. *Op.*

Eugene C. Forter. Darstellung von Sauerstoff für den Handel aus flüssiger Luft[5]). — Um die flüssige Luft, deren O-Gehalt stets schwankend ist, besonders sauerstoffreich zu machen, hat man versucht, entweder die Luft von vornherein besonders O-reich darzustellen oder in der flüssigen Luft durch Verdampfung den O anzureichern. So gab z. B. eine flüssige Luft mit einem Gehalt von 31 Proz. O nach dem Verdampfen

---

[1]) Patentbl. 24, 737. — [2]) Daselbst, S. 1277. — [3]) Compt. rend. 136, 1659—1661. — [4]) Daselbst 137, 783—786. — [5]) J. Frankl. Inst. 155, 357—361.

von 61 Proz. Material eine Luft mit 65 Proz. O, d. h. einen Verlust von 6 Tln. O auf 55 Tle. N. Am Schluß berechnet Vf. die Gestehungskosten für eine Gallone Luft bei der „Columbia Liquid Air Company".

Op.

J. C. A. Simon Thomas. Über das Vorkommen von Wasserstoff in Sauerstoffflaschen [1]). — In bezug auf seine und Leents Mitteilung über das Vorkommen von H in O-Flaschen teilt Vf. mit, daß es nicht sicher war, ob die Flasche so, wie Vf. sie untersucht hat, wirklich direkt von der Fabrik kam. Die jetzt von dem Vf. von der gleichen Fabrik bezogenen O-Stahlflaschen enthalten kein H. *Op.*

Walter Makower und Henry R. Noble. Über Bestimmungen des Druckkoëffizienten des Sauerstoffs bei konstantem Volum und verschiedenen Anfangsdrucken [2]). — Vff. haben nach der Methode von Travers und Jaquerod (s. nachstehendes Ref.) den Druckkoëffizienten des Sauerstoffs bei konstantem Volum und verschiedenen Anfangsdrucken gemessen. Das Gas wurde aus reinem Kaliumpermanganat entwickelt, getrocknet und verflüssigt. Die Messungen wurden bei 0^0 und 100^0 ausgeführt. Die Berechnung geschah nach der Formel $\alpha = \frac{P_\vartheta - P_0}{P_0 . \vartheta}$, worin P_ϑ den Druck beim Sp. des W., P_0 bei 0^0 bedeutet. Die gefundenen Zahlen ergaben auf 0^0 berechnet einen mittleren Wert 0,003664 bis 0,003665, etwas höher als für Stickstoff und Wasserstoff, für den Travers und Jaquerod den Wert 0,0036625 fanden. Vff. glauben diesen Unterschied vielleicht auf eine Assoziation bei niedrigen Temperaturen zurückführen zu können. Die Berechnung der Korrektion der O-Temperatur für die absolute Skala wird zum Schluß noch angegeben. *W. H.*

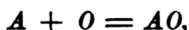
Morris W. Travers, George Senter und Adrien Jaquerod. Über Temperaturmessung. Teil II: Über die Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes nach der Wasserstoff- und Heliumskala mit konstantem Volumen [3]). — Zur Bestimmung des genauen Sdp. des flüssigen Sauerstoffs haben Vff. ihr Wasserstoff- bzw. Heliumthermometer, das mit einer Kugel zur Verflüssigung von Sauerstoff und einem damit verbundenen Manometer versehen war, in den flüssigen Sauerstoff getaucht. Um das Sd. regelmäßig zu gestalten, wurde fortwährend ein Strom von reinem Sauerstoff aus der Kugel durch die Fl. geschickt. Es werden die Dampfdrucke des flüssigen Sauerstoffs zwischen 150 und 800 mm, welche den absoluten Temperaturen von 80 bis 90^0 entsprechen, mitgeteilt. Für den Druck 760 mm ergibt sich nach der Wasserstoffskala $90{,}10^0$, nach der Heliumskala $90{,}20^0$. Ganz allgemein sind bei diesen Temperaturen bei einem Anfangsdruck von 1 m Hg die Werte der Heliumskala stets $0{,}1^0$ höher als im Falle des Wasserstoffs. *W. H.*

W. Travers und Charles J. Fox. Der Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff nach der Skala des bei verschiedenen Anfangsdrucken gefüllten Sauerstoffthermometers bei konstantem Volumen [4]). —

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 964—965; **15**, 1236. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 379—385. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 416—434. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 386—391.

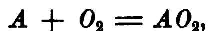
Da die Messungen mit dem Helium- und Wasserstoffthermometer Differenzen aufwiesen, haben Vff. nach der Methode von Travers und Jaquerod (siehe diesen JB., S. 295, 297) den Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff nach der Sauerstoffskala bestimmt. Es wurden zum Vergleich zunächst die Drucke des flüssigen Sauerstoffs mit einem Wasserstoff-, sodann mit einem Sauerstoffthermometer gemessen und in einer Reihe von Tabellen mitgeteilt. Die Abweichungen der Werte zwischen der Sauerstoff- und Heliumskala liegen auf einer Geraden. Die Differenz des am Sauerstoffthermometer gemessenen Sdp. des Sauerstoffs von der wahren Siedetemperatur beträgt 1,4°, während die entsprechende Differenz für den Wasserstoff nur 0,1° bei einem jeweiligen Anfangsdruck von 1000 mm Hg ausmacht. Die Differenz verschwindet auch nicht bei der absoluten 0-Temperatur, was wieder auf eine Assoziation der Gasmoll. hindeutet. *W. H.*

C. Engler. Die Theorie der Autoxydation [1]. — Bei allen Oxydationen lagert sich der Sauerstoff in Molekeln an den zu oxydierenden Körper an, indem ein Peroxyd entsteht. Dieses kann durch Abgabe eines Sauerstoffatoms zu weiteren Oxydationen dienen. Sehr oft ist das Peroxyd so unbeständig, daß es gar nicht zu fassen ist, sondern sofort unter Bildung einfacher Oxyde zerfällt. Die Oxydation eines Körpers verläuft also nicht entsprechend dem Schema



$$A + O = AO,$$

sondern



$$A + O_2 = AO_2,$$



$$AO_2 + A = 2\,AO.$$

Dieser Vorgang der „Autoxydation" kann in sehr verschiedener Weise modifiziert werden; so geht häufig die Oxydation nur mittels eines Sauerstoffüberträgers vor sich. In anderen Fällen wird durch eine Vorreaktion erst der Sauerstoffüberträger gebildet. Die Anschauungen des Autors sind in vielen Experimentalarbeiten bereits entwickelt worden. *Hz.*

Hermann Otto Foersterling. Ozonentwickler. [D. R.-P. Nr. 140316] [2]. — Bei diesem Ozonentwickler, bei welchem Phosphor in Kerzenform bis auf ein kurzes Ende in eine geeignete Fl. getaucht wird, drückt eine Feder die Phosphorkerze gegen eine über der Fl. hängende feste Decke, zu dem Zwecke, eine ununterbrochene Entw. von Ozon selbsttätig herbeizuführen. *Op.*

H. Guillemont. Darstellung von Ozon mit Spiralen von hoher Spannung und Frequenz [3]. — Vf. beschreibt einen Ozonisator, der besonders günstige Ausbeuten liefern soll. *Op.*

E. Warburg. Zur Theorie der Siemensschen Ozonisierungsapparate [4]. — Die Arbeit enthält eine mathematische Behandlung der in einem Siemensschen Ozonisierungsapparate einfachster Form sich abspielenden Vorgänge. *Op.*

E. Warburg. Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen [5]. — Vf. untersucht die Bedingungen, nach denen sich die Menge des herstellbaren Ozons bei der Spitzenentladung richtet.

---

[1]) Chem. Ind. 26, 283—286. — [2]) Patentbl. 24, 706. — [3]) Compt. rend. 136, 1653—1655. — [4]) Ber. Phys. Ges. 1903, S. 382—391. — [5]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 1011—1015.

Als O wurde der käufliche Bombensauerstoff (mit 93 Proz. O) benutzt, der an Spitzen von bestimmtem Potential — 4000 bzw. 7000 Volt — vorbeigeleitet wurde. Das gebildete Ozon wurde mit $^1/_{10}$ n-Natriumarsenitlösung und Jod titrimetrisch bestimmt. Bei negativer Spitzenentladung ist die Ozonbildung pro Coulomb nur von der Stromstärke, die mit einem Galvanometer gemessen wurde, abhängig, und zwar sinkt sie langsam mit steigender Stromstärke. Bei positiver Ladung ist das umgekehrte der Fall und die Ozonmenge nimmt mit der Stromstärke rasch zu; sie ist bei schwachen Strömen kleiner, bei starken größer als bei negativer Ladung. Bei der Entladung zwischen dielektrischen Feldern erhält man vier- bis fünfmal mehr Ozon als bei der zwischen Spitzen. Da zur Erzeugung von 1 g-Äquivalent Ozon weniger Coulomb nötig sind (92 bis 500 Coulomb) als zu der elektrolytischen Darst. (96540) gebraucht wurden, so besteht die Ozonbildung nicht in einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang, sondern sie beruht wahrscheinlich auf der Wirkung der Kathodenstrahlen und der ultravioletten Strahlen. *Op.*

A. W. Gray. Ozonisierung durch stille elektrische Entladung in dem Siemensschen Ozonapparat[1]). — Vf. kommt auf Grund seiner Messungen zu dem Resultat, daß in den Siemensschen Ozonapparaten die Ozonmenge pro Coulomb Leitungsstrom beinahe eine konstante Größe ist, die weder von der Änderung der Potentialdifferenz der Plattenbelege, noch von der gebrauchten Elektrizitätsmenge abhängt. Nimmt man die Potentialdifferenz nur so groß, daß die leuchtende Entladung der Gase gerade eben hervorgerufen wird, so erhält man für einen bestimmten Energieverbrauch das meiste Ozon. *Op.*

E. Goldstein. Über Ozonbildung[2]). — Da Vf. gefunden hat, daß bei Entladungen des Induktoriums in einer luftverdünnten Quarzröhre in der Nähe der Röhre starker O_3-Geruch auftritt, wahrscheinlich infolge der Durchlässigkeit der Quarzröhren für ultraviolettes Licht, das, wie schon bekannt, ozonisierend wirkt, so untersucht er, wie weit sich O, der in das Innere einer Geißlerschen Röhre geleitet wird, beim Durchgang der leuchtenden Entladung ozonisieren läßt. Die Röhre wurde von außen durch flüssige Luft gekühlt. Die fortschreitende Ozonisierung des O wurde an der Druckabnahme konstatiert. Es läßt der Sauerstoff sich vollständig in flüssiges Ozon überführen. Der Druck fällt auf $^1/_{10}$ mm, der die Dampfspannung des flüssigen Ozons bei der Temperatur der flüssigen Luft darstellt. *Op.*

Leopold Gräfenberg. Beiträge zur Kenntnis des Ozons[3]). — Im ersten Teil der Arbeit wird die Ozonbildung bei der Elektrolyse der Flußsäure untersucht. Der Ozongehalt des entwickelten Sauerstoffs nimmt mit der Stromdichte zu, die Ausbeute ließ sich jedoch nicht über 5,2 Proz. steigern, als Hauptgrund wird die Zerstörung aller als Anoden in Betracht kommenden Metalle angesehen. Im zweiten Teil wird das Oxydationspotential des Ozons auf verschiedenen Wegen bestimmt, gegen Wasserstoff ergab die EMK den Wert 1,65 Volt, ferner wird im Anschluß an die Potentialmessung eine Theorie der Ozonbildung entwickelt. Danach wäre die Ozonelektrode als eine bezüglich der $\overline{OH}$-Ionen

[1]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 1016—1020. — [2]) Ber. 36, 3042—3046. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 36, 355—379.

reversible Elektrode anzusehen. Die Existenz freier Ozonsäure H_2O_4 wird in Konsequenz der Theorie wahrscheinlich gemacht. *L.*

R. Kremann. Über den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung [1]). — Vf. findet, daß in schwefelsaurer Lsg. die Ozonbildung besser an PbO_2-Spitzen als an Pt-Spitzen vor sich geht; mit wachsender Oberfläche der Anode scheint der Einfluß der Konz. der Säuren zu verschwinden. Alle verwendeten Elektrodenmateriale scheinen ozonzerstörend zu wirken, PbO_2 relativ am wenigsten. H_2SO_4 erwies sich als der günstigste Elektrolyt für die Ozonbildung für sämtliche Elektrodenmateriale. Aus Kalilauge bildet sich Ozon in meßbarer Menge nur bei tiefen Temperaturen und an Pt-Spitzen. Ein Maximum der Ozonausbeute ergab sich hierbei für Kalilauge, die 1 Mol im Liter enthielt. *L.*

R. Luther und J. K. H. Inglis. Über Ozon als Oxydationsmittel [2]). — Um das elektromotorische Verhalten von gelöstem Ozon in seiner Abhängigkeit von der Ozon- und Wasserstoffionkonzentration zu untersuchen, haben Vff. das Potential verschiedener Elektroden in Ozonlösung gegen die Kalomelelektrode gemessen. Die am besten übereinstimmenden und höchsten Werte liefern glatte Pt-Elektroden. Bei diesen Versuchen stellte sich ein großer Einfluß der Gasbeladung der Elektrode heraus. Vff. stellten daher auf chemischem Wege durch Baden der Elektrode in einer sauren Ferro-Ferrisalzlösung eine bestimmte, jedoch kleine Gasbeladung her, wodurch der Einfluß der „Vorgeschichte" der Elektrode beseitigt wird. Bei der Messung tauchten die Pt-Elektroden vollständig in die Lsg. Vff. diskutieren die an für sich wahrscheinlichsten Formeln der Konzentrationsfunktion. Da sie bei ihren Versuchen schwankende Resultate wegen der mangelhaften Gehaltsbestimmung der Ozonlösungen erhalten, untersuchen Vff. die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Ozon. Während die Rk. zwischen gasförmigem Ozon und neutraler JK-Lsg. glatt verläuft, treten in sauren Lsgg. wahrscheinlich durch die Einw. von H_2O_2 Störungen auf. Um diese zu vermeiden, muß die Jodionkonzentration gering sein. Vff. verwenden daher $^1/_{50}$ n-KJ-Lsg. und zum Zurücktitrieren $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung. Während bei der Einw. von Ozon in neutraler Lsg. 2 Äq. Jod pro Mol. Ozon in Freiheit gesetzt werden, entstehen in saurer Lsg. auf neutrale Jodkaliumlösung pro Mol. Ozon 3 Äq. Jod. In saurer Lsg. werden von Ozon pro Mol. Ozon 2 Mol. Ferro- zu Ferrisalz oxydiert. Aus den jetzt angestellten Versuchen ergibt sich für die Ozon-Wasserstoffkette die EMK durch die Formel $\pi\,(\mathrm{Pt}, O_3) - \pi\,(\mathrm{Lsg.}) = \pi_0 + 0{,}054 \log C_{O_3}$ Volt. Für 1 Mol. Ozon im Liter ergibt sich die EMK π_0 zu 1,861 Volt. Die EMK dieser Kette ist bei gegebener O_3-Konz. von der Wasserstoffionkonzentration unabhängig, d. h. das Oxydationspotential der O_3-Elektrode ist dem Logarithmus der H-Ionkonzentration proportional. Die experimentellen Resultate führen zu der Formel

$$\pi\,(\mathrm{Pt}, O_3) - \pi\,(\mathrm{Lsg.}) = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3} . C_H \text{ Volt.}$$

Die EMK ändert sich also mit der Ozonkonzentration stärker, als zu erwarten war. Die

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 403—411. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 203—238.

Erklärung hierfür besteht nach den Vff. darin, daß die Reduktion des Ozons in Stufen erfolgt und intermediär Stoffe entstehen, die selbst Oxydationsmittel sind und ihrerseits reduziert werden können. Ozon ist vielleicht das Anhydrid einer (schwachen) Säure, deren mutmaßliche Zusammensetzung H_2O_7 oder H_2O_5 ist. *Op.*

A. Ladenburg. Methoden zur Bestimmung des Ozons [1]). — Nachdem Vf. früher gezeigt hat, daß die Jodkaliumtitriermethode, bei der das Ozon in die neutrale Lsg. eingeleitet wird, mit der prinzipiell besten Methode zur Bestimmung des Ozons, nämlich der Wägung des Ozons, übereinstimmende Resultate liefert, untersucht er jetzt das Verhalten des Ozons gegen andere Reagenzien. Alkalische Sulfitlösungen sind zur Bestimmung des Ozons unbrauchbar, wohl aber absorbiert primäres Natriumsulfit das Ozon, wenn es langsam durchgeleitet wird und erhält man bei der Titration mit Jod ziemlich genügende, wenn auch nicht so genaue Resultate wie mit KJ. Die Absorption in einer alkalischen Arsenigsäurelösung ist beim langsamen Durchleiten zwar vollständig; doch werden bei der Titration keine genauen, sondern ziemlich schwankende Resultate erhalten. Aus seinen Versuchen folgert Vf. weiter, daß das Ozon im allgemeinen seiner Menge proportional wirkt, und daß die katalytische Wirkung des Ozons nur in seltenen Fällen beobachtet wird. *Op.*

O. Brunk. Zur technischen Ozonbestimmung [2]). — Im Gegensatz zu seiner früheren [3]) Meinung, nach der man bei Einleiten von Ozon in eine saure Jodkaliumlösung den richtigen Wert erhält, bestätigt Vf. jetzt die von Ladenburg und Quasig aufgestellte Behauptung, nach der man bei der Zers. des Ozons durch eine neutrale Jodkaliumlösung und nachheriges Ansäuern derselben die theoretische Menge von freiem J erhält, nachdem er mit der gewichtsanalytischen Methode seine früheren Versuche kontrolliert hat. Vf. beschreibt einen App., in dem sämtliche Operationen, Abmessen des zu untersuchenden Gases, Zers. des Ozons durch Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods ausgeführt werden können. Zur Erklärung des merkwürdigen Verhaltens von O_3 gegen saure Jodkaliumlösung (Jodwasserstoff) untersucht Vf. den Einfluß der Zeit, sowie der Konz. des HJ auf den Verlauf der Rk. und findet, daß die durch O_3 aus HJ freigemachte J-Menge mit steigender Konz. der Lsg. zunimmt. Da der J-Überschuß bei gleichbleibender Konz. des JH im direkten Verhältnis zur Menge des O_3 steht, so ist die Erklärung Ladenburgs für diesen Vorgang — katalytische Wirkung von O_3 auf das Verhalten von reinem O_2 gegen HJ — unzulässig. Vf. macht folgende Annahme: Das Ozonmolekül zerfällt in Berührung mit gewissen Stoffen in ein aktives und inaktives Sauerstoffmolekül. Diesem letzteren kommt im Augenblick des Entstehens eine kräftigere Oxydationswirkung zu, als dem bereits fertig gebildeten Molekül, die sich aber nur gegen leicht oxydable Stoffe, wie JH, nicht aber gegen JK äußert. *Op.*

John Kenneth Harold Inglis. Bestimmung und Löslichkeit des Ozons und seine Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd [4]). — Ozon in

[1]) Ber. 36, 115—117. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 894—897. — [3]) Ber. 33, 1832. — [4]) Chem. Soc. J. 83, 1010—1014.

saurer Lsg. läßt sich gemäß der Gleichung $O_3 + 2HBr = Br_2 + O_2 + H_2O$ durch Titration des freien Br mit KJ und $Na_2S_2O_3$ bestimmen. Vf. versucht dann, um den Molekularzustand des O_3 in Säuren festzustellen, die Löslichkeit des O_3 in H_2O zu bestimmen, kann jedoch zu keinem Gleichgewicht gelangen, weil, wie auch schon Schöne[1]) gefunden hat, das Ozon beim Durchleiten durch Wasser teilweise zers. wird. — Ozon und Wasserstoffsuperoxyd wirken langsam aufeinander ein. *Op.*

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

Karl Scheel. Über die Spannkraft des Wasserdampfes unter 0°[2]). — Thiesen hat auf Grund theoretischer Untersuchungen zwei Formeln aufgestellt für die Spannkraft des Wasserdampfes unter 0° über Eis und über Wasser. Mit diesen theoretisch berechneten Werten vergleicht Vf. die von Regnault, Fischer[3]), Juhlin und Marvin gelieferten experimentellen Daten und es ergibt sich hierdurch eine bemerkenswerte Bestätigung der theoretischen Formeln. *Op.*

M. Thoulet. Die Durchsichtigkeit des Meeres[4]). — Um die Durchsichtigkeit des Meerwassers auf synthetischem Wege zu studieren, hat Vf. folgende Versuche angestellt. Ein Streifen Ölpapier wird von einer Lichtquelle beleuchtet. Dieses Papier wird durch eine Röhre betrachtet, die aus zwei Metallcylindern bestehen, welche durch Ineinanderschieben der Cylinder verkürzt bzw. durch Auseinanderziehen verlängert werden kann. Die Cylinder sind auf der Außenseite durch je eine Glasplatte verschlossen. Die Röhre wird mit Wasser gefüllt, in der feines Kaolinpulver aufgeschlemmt ist. Man kann dann den Abstand und die Stärke der Lichtquelle, die Länge der Röhre und die Menge des Kaolins ändern. Zwischen diesen Größen werden Beziehungen aufgestellt. *Op.*

E. G. Clayton. Mißfarbiger Regen[5]). — Am 22. Februar ging in Südengland und anderen Orten, z. B. auf dem Kontinent in Bochum, ein mißfarbiger Regen nieder, der auf Grund einer genauen Analyse des Niederschlages nicht vukanischen Ausbrüchen in Westindien entstammt, wie man vermutete, sondern von Wessex kommt, da er in seiner Zusammensetzung dem eisenhaltigen Lehm der dortigen Gegend entspricht. *Op.*

E. v. Raumer. Über das Auftreten von Eisen und Mangan in Wasserleitungswasser[6]). — Das Eisen kann im Wasser auch an Humussubstanzen gebunden sein und läßt sich dann nur schwer beseitigen. Sehr CO_2 reiche Wässer nehmen in Eisenrohren sekundär durch Lsg. des Eisens letzteres auf. Zur Best. des Fe verfahren Vff. so, daß sie 10 bis 20 l nach Zusatz von etwas H_2SO_4 auf etwa 250 ccm einengen; dann wird nach Zusatz von $KHSO_4$ in der Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand geschmolzen. Man nimmt hierauf mit etwas H_2SO_4 auf, kocht auf, reduziert dann mit eisenfreiem Zn und

[1]) Ber. 6, 1224. — [2]) Ber. Phys. Ges. 5, 287—290. — [3]) Ann. Phys. 67, 690—695. — [4]) Compt. rend. 137, 748—749. — [5]) Chem. News 87, 199—200. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 590—602.

titriert mit $KMnO_4$. Nach der colorim. Methode von Jolles, die von vielen Zufälligkeiten abhängig ist, konnten nicht immer einwandfreie Resultate erhalten werden. Auffallend ist bei dem Vorkommen von Mn-haltigen Wässern das versch. Verhältnis von Fe zum Mn. Ein Eisenrohr zeigte einen Ansatz, der 4 Proz. Mn_3O_4 und 69 Proz. Fe_2O_3 enthielt, während der Ansatz in einem Bleirohr, durch welches das gleiche Wasser geflossen war, 48,7 Proz. Mn_3O_4 und 2,3 Proz. Fe_2O_3 enthielt. Besonders erbohrte Grundwässer zeigen hohen Mn-Gehalt, während Quellen frei davon sind. *Tr.*

E. A. Martel. Die Verwendung von Fluoresceïn zur unterirdischen Hydrologie[1]. — Eine Lsg. von Fluoresceïn selbst in großer Konz. entfärbt sich an der Sonne innerhalb 24 Stunden, während sie im Schatten sich bis zu einer Woche hält und im Dunkeln überhaupt bestehen bleibt. Die teilweise Entfärbung, die Ton bewirkt, ist unter Druck geringer wie an freier Luft. Die Schnelligkeit der unterirdischen Ausbreitung ist sehr verschieden und hängt von verschiedenen Bedingungen ab. Wahrscheinlich wandert der Farbstoff langsamer als das Wasser. Ein negatives Resultat rührt oft von der Anwendung zu geringer Mengen Farbstoff her. Vf. empfiehlt die Versuche mit großen Mengen Farbstoff anzustellen. *Op.*

Ed. Bonjean. Das Absetzenlassen der Mineralwässer, Einfluß auf die chemische Zusammensetzung und den bakteriologischen Zustand[2]. — Obwohl die „Academie de medicine" das Absitzenlassen bei Mineralwässern verurteilt hat, geschieht dies doch noch bei einer großen Anzahl — hauptsächlich eisenhaltigen —, weil dieselben, wenn direkt auf Flaschen gefüllt, nicht klar bleiben. Es geschieht dies, indem die Wässer vor dem Abfüllen drei bis sechs Tage in Cementbassins stehen gelassen werden. Vf. hat für einen Brunnen von Saint-Jorre (Allier) und die Appolinarisquelle (Neuenahr) den Niederschlag in diesen Bassins und die Wässer vor und nach dem Absitzenlassen genau untersucht. Weiter wurde der natürliche Bodensatz einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Eisenquelle von Rapaggio (Corsica) analysiert. Die Resultate dieser Analysen werden mitgeteilt. Durch das Absitzenlassen werden dem Wasser von Saint-Jorre 0,026, dem von Neuenahr 0,015 g (auf 1 l) feste Substanz entzogen. Auf der Oberfläche der Bassins bildet sich eine Haut von Kalkcarbonat. Solange diese Haut nicht vorhanden ist, sättigt sich das Wasser in den Bassins mit O. Nach dem Luftabschluß verbrauchen die oxydierenden Rkk. den Rest des vorhandenen Sauerstoffs und es entwickeln sich anaërobe Mikroben, die sich durch das Auftreten von Nitriten bemerkbar machen; es erklärt sich hieraus auch, daß das Wasser nach dem Absitzen noch beträchtliche Mengen von Fe und As enthält. Beim Abfüllen des Wassers kommt es mit genügenden Mengen O zur Zerstörung der Nitrite in Berührung. In bakteriologischer Hinsicht sind diese Wässer von Saint-Jorre und Neuenahr schlechte Nährböden. *Op.*

Allgemeine Städtereinigungsgesellschaft Wiesbaden. Verfahren zur Enteisenung und Entfärbung von Wasser. [D. R.-P.

[1]) Compt. rend. **137**, 225—227. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 137—142.

Nr. 141278][1]). — Das Reinigungsverfahren wird derart ausgeführt, daß man das Wasser mit der nötigen Menge Eisenoxydsalze und Kreide versetzt und dann von den ausgeschiedenen Flocken durch Filtration oder durch Absetzbehälter befreit. Das Verfahren ist ein mechanisch-physikalisches, indem dem Wasser die Fremdstoffe auf mechanischem Wege durch Einhüllen in Flocken entzogen werden, die durch den chemischen Umsetzungsprozeß vom Eisen mit der Kreide erhalten werden. *Op.*

A. Schmidt und K. Bunte. Über die Vorgänge bei der Enteisenung des Wassers[2]). — Bei der Ausscheidung des Fe aus dem Wasser können vier Phasen unterschieden werden: Die Bedingung für die Eisenausscheidung ist 1. die Gegenwart von O im Wasser zur Oxydation der Fe-Verbindungen. 2. Die im Wasser gelösten Fe-Salze werden der Oxydation um so leichter zugänglich, je mehr sie Gelegenheit haben, sich hydrolytisch zu spalten. Auf diese hydrolytische Spaltung wirkt vor allem der Säuregehalt, in den meisten Fällen CO_2, beträchtlich ein. 3. Das Eisenoxydulsalz wird oxydiert zu Eisenoxydhydrat, einer löslichen Colloidform als „Hydrosol". 4. Die Umwandlung dieses in die unlösliche Hydrogelformel wird durch mancherlei Umstände herbeigeführt. — Alle eisenoxydulhaltigen Grundwässer, welche sich bei ihrer Verwendung meist trüben, sind sauerstofffrei, da derselbe zur Oxydation verbraucht wurde. Zur Best. des im Wasser gelösten O dient am besten die Winklersche Methode mit $MnCl_2$. Vf. untersucht die verschiedenen Aufnahmebedingungen für O im Wasser beim ruhigen Stehen, freien Fall u. s. w. und findet, daß die Schwierigkeit der Enteisenung nicht darin liegt, den nötigen O — dessen Menge nur gering zu sein braucht — in das Wasser einzuführen, sondern eine innige Berührung zwischen O und Wasser herbeizuführen. Das Eisen ist in den Wässern wahrscheinlich als Eisenoxydulbicarbonat gelöst. Zur Best. eignet sich am besten die Methode von Proskauer[3]) (colorimetrisch). Die verzögernde Wirkung der CO_2 auf die Fe-Ausscheidung beruht auf ihrer Eigenschaft als Säure, indem sie die Hydrolyse in rasch oxydables Ferrohydroxyd und Säure zurückdrängt. Die Geschwindigkeit der Fe-Ausscheidung ist umgekehrt proportional der im Wasser gelösten CO_2-Menge. Die CO_2-Ausscheidung wird vor allem durch die Rauhheit des Filter- oder Kieselmaterials gefördert. Die Umwandlung der sich ausscheidenden löslichen in die unlösliche Form wird durch Berührung mit dem Filtermaterial, infolge der Absorptionsfähigkeit des letzteren, begünstigt. Ebenso wirkt die Anwesenheit von Elektrolyten fördernd. Vf. untersucht in dieser Richtung besonders den Einfluß von Chlorcalcium und Calciumbicarbonat in verschiedenen Mengen. Es zeigt sich, daß die Enteisenung um so rascher erfolgt, je stärker die Elektrolyte sind. Die Klärung braucht um so mehr Zeit, je weicher das Wasser ist. Vf. bespricht zum Schluß den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Oxydation des Fe und dem der Temperatur, die nur wegen ihrer Wirkung auf den CO_2-Gehalt in Betracht kommt. *Op.*

---

[1]) Patentbl. **24**, 874. — [2]) J. f. Gasbel. u. Wasservers. **46**, 481—488, 503—510. — [3]) Zeitschr. f. Hyg. **9**, 151.

John MacGregor. Die Entfärbung von Moorwässern durch Alaun[1]). — Das Moorwasser von Dunvon, das 2,8 bis 3,6 g feste Bestandteile pro Gallone enthält, ließ sich durch Alaunzusatz (0,8 bis 1,8 g) entfärben. Soda und Kalk in geringen Mengen verhindert die Fällung der färbenden Substanzen. Sind jedoch Soda und Kalk in größeren Mengen (5 g pro Gallone) vorhanden, so bewirken sie allein schon die Fällung ohne Zusatz von Alaun. Ozon dagegen verändert die Farbe des Wassers nicht. *Op.*

E. Rapp. Über den Einfluß des Lichtes auf organische Substanzen mit besonderer Berücksichtigung der Selbstreinigung der Flüsse[2]). — Das Licht spielt dadurch eine große Rolle, daß es einerseits die Vernichtung von Keimen bewirkt, andererseits die Entw. chlorophyllhaltiger Lebewesen günstig beeinflußt. Wahrscheinlich kann aber auch das Licht bei der großen Verdünnung chemische Umwandlungen hervorrufen. Die Algen besitzen sicher eine gewisse Bedeutung, ob sie aber sehr groß ist, erscheint fraglich. *Op.*

Engels. Weitere Studien über die Sterilisation von Trinkwasser auf chemischem Wege (Traubesches Verfahren mit Hilfe von Chlorkalk[3]). — Vf. hat zur Sterilisation die 100fache Menge Chlorkalk (0,45 pro l) angewandt, wie Traube vorgeschlagen hat. Der überschüssige Chlorkalk wurde mit Natriumsulfit entfernt. Die Sterilisation ist genügend, doch erhält das Wasser einen so schlechten Geschmack, daß es zum Genusse ungeeignet ist. Vf. rät von jeder chemischen Sterilisation (mit Ausnahme von Ozon) ab. *Op.*

Franz Ballner. Weitere Beiträge zur Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser durch Zusatz von Chlor und Brom[4]). — In Übereinstimmung mit anderen Forschern findet Vf., daß bei einem Zusatz von 150 mg Chlorkalk pro Liter und einer Einw. von 30 Min. die Vernichtung der Keime nicht vollständig ist. Ein größerer Chlorkalkzusatz ist aber unmöglich, weil sonst das Wasser einen unangenehmen Geschmack erhält. Erst bei einer Einw. von zwei bis drei Stunden ist bei der angegebenen Konz. die Sterilisation eine vollständige. Die vom Vf. angestellten Bromversuche ergaben ebenfalls schlechte Resultate. *Op.*

M. Duyk. Ein neues Verfahren der Verbesserung von Wasser durch gleichzeitige Einwirkung von Eisenperoxyd und unterchloriger Säure (Ferrochlor[5]). — Bei Zusatz einer Eisenchloridlösung zu einer klaren Chlorkalklsg. fällt anfangs ein rotbrauner Niederschlag, der in Ggw. von mehr Eisenchlorid wieder in Lsg. geht. Durch den Geruch läßt sich die Entw. von Ozon und unterchloriger Säure nachweisen. In verd. Lsgg. und bei Zusatz von festem Natriumsulfat scheidet sich aus der tiefbraunen Lsg. unter völliger Klärung Eisenhydroxyd ab. Die Rk. soll sich nach folgender Gleichung vollziehen: $Fe_2Cl_6 + 3\,CaOCl_2 + 3\,H_2O = Fe_2O_3 + 3\,CaCl_2 + 6\,HOCl$ und $3\,HOCl + Fe_2O_3 = 3\,HCl + 2\,FeO_3$. Mit Ferrochlor bezeichnet Vf. eine $HClO$, Fe_2O_3 und FeO_3 enthaltende Lsg. Statt des Chlorkalks kann unterchlorig-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 542—543. — [2]) Arch. Hyg. 48, 179—205. — [3]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 32, I, 495—521. — [4]) Arch. Hyg. 48, 140—178. — [5]) Ann. Chim. anal. appliq. 8, 13—17, 53—56, 88—92, 132—136; Ref. Chem. Centr. 74, I, 1160.

saures Natron verwandt werden. — Die Lsg. wird mit gutem Erfolg, wegen ihrer kräftigen Oxydationswirkung, zur Reinigung und Sterilisation stark verunreinigter Abwässer benutzt werden. *Op.*

Proskauer und Schüder. Weitere Versuche mit dem Ozon als Wassersterilisierungsmittel im Wiesbadener Ozonwasserwerk[1]). — Wie die Versuche der Vff. beweisen, wird durch Ozon eine sichere Abtötung aller in Betracht kommender Keime erzielt. *Op.*

Proskauer. Über die Sterilisation des Wassers durch Ozon[2]). — Wörtliche Wiedergabe des gelegentlich des 5. Intern. Kongresses für angewandte Chemie gehaltenen Vortrages über obiges Thema. *Tr.*

Gg. Erlwein. Über Ozonwasserwerke, insbesondere das Versuchswasserwerk in Martinikenfelde[3]). — Dieser Aufsatz enthält den vom Autor gelegentlich des 5. Intern. Kongresses für angew. Chemie mitgeteilten Vortrag. *Tr.*

Wilhelm Pflanz. Die Verwendung des Ozons zur Verbesserung des Oberflächenwassers und zu sonstigen hygienischen Zwecken[4]). — Ein durch Abwässer chemisch (Chloride und ähnliche mineralische Bestandteile) verunreinigtes Oberflächenwasser kann durch Ozon nicht trinkbar gemacht werden. Ozon liefert gute Resultate bei der Entfärbung mit Farbflüssigkeit verunreinigter Abwässer und bei der Abtötung pathogener Keime in vorgeklärten Abwässern. Zu allgemeinen Desinfektionszwecken (Wohnräume, Kleider u. s. w.) ist jedoch das Ozon ungeeignet. *Op.*

C. Weigelt. Beitrag zu der Lehre von den Abwässern[5]). — Zur Beantwortung der Frage, wie der Einlauf der Abwässer zu regeln ist, hat Vf. die Mischungsform beim Eintritt von Wasser in eine andere Flüssigkeit untersucht. Die entstehenden Mischungskegel, die in Photogrammen zur Ansicht gebracht werden, ändern sich je nach den Bedingungen, unter denen die beiden Wässer zusammentreffen. *Op.*

O. Kröhnke. Über die Wirkungsweise des Oxydationsverfahrens bei der Abwässerreinigung[6]). — Vf. widerspricht der Theorie, nach der bei dem Oxydationsverfahren in den Kontaktbetten Ab- und Adsorptionsvorgänge eintreten. Die günstigen Resultate des Verfahrens beruhen auf den Oxydationswirkungen und dem zugeführten Luftsauerstoff. Die Füllmaterialien wirken entweder mechanisch oder als Luftreservoire. *Op.*

H. Große-Bohle. Beobachtungen auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung[7]). — Da in organisch verunreinigten Abwässern sich das N_2O_5 über N_2O_3 in NH_3 verwandeln kann — in konzentrierten Abwässern kann diese Umwandlung rasch innerhalb weniger Stunden, in verdünnten langsamer vor sich gehen —, empfiehlt Vf. eine Konservierung der Wasserprobe sofort nach der Entnahme, und zwar mit Chloroform (2 ccm zum l). — Vf. widerlegt die allgemein verbreitete Ansicht, daß Flußwasser kein N_2O_5 enthalte. Nach seinen Analysen

---

[1]) Zeitschr. Hyg. **42**, 293—307. — [2]) Apoth.-Zeitg. **18**, 396—397. — [3]) Daselbst, S. 397—399. — [4]) Vierteljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätsw. **26**, 1—56; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 1198—1199. — [5]) Chem. Ind. **26**, 102—117. — [6]) Das Wasser 1903, Heft 6; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 747. — [7]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **6**, 969—975.

enthält der Rhein bei Köln stets N_2O_5 und zwar ist im Sommer — während der Zeit des Pflanzenwachstums — der Gehalt am geringsten und steigt während des Herbstes bis zum Winter, wo er am größten ist. Zur Bestimmung derartig kleiner Mengen N_2O_5 eignet sich nach dem Vf. am besten die colorimetrische Methode von Noll. *Op.*

H. Causse. Die Reaktion mit schwefligsäurehaltigem Methylviolett[1]). — Aus einer Tabelle, in der die Reaktionsfähigkeit des schwefligsäurehaltigem Methylviolett mit Wässer verschiedener Zusammensetzung mitgeteilt wird, geht hervor, daß destilliertes Wasser, Wasser, dem auf 250 ccm 1 ccm n-Schwefelsäure zugesetzt sind, und ein solches, dem durch Kochen O und $CaCO_3$ entzogen sind, mit dem Reagens keine Färbung geben. Dagegen macht die Anwesenheit einer geringen Menge von Alkali- oder Erdalkalicarbonat das Wasser aktiv und zwar muß soviel Carbonat vorhanden sein, daß das Bisulfit in neutrales Sulfit verwandelt wird. Die wichtigsten Bestandteile, um eine Färbung des Wassers mit dem Reagens zu erzielen, sind Ca, CO_3 und O, doch wirkt letzterer nur in Gegenwart des ersteren. Alle Ursachen also, die die Menge des Carbonats verringern, machen das Reagens unwirksam; solche Stoffe sind z. B. Fette, Kohlenwasserstoffe und Albuminoide, die leicht in Säuren übergehen können und so das Carbonat zersetzen. *Op.*

H. Causse. Der Nachweis der Produkte der Verunreinigung des Wassers durch das schwefligsäurehaltige Methylviolett und die p-Diazobenzolsulfosäure[2]). — Vf. widerlegt die von S. Rideal in einem Bericht vor dem Gesundheitsamt zu Manchester gegen diese beiden vom Vf. eingeführten Reagenzien erhobenen Einwände. Das schwefligsäurehaltige Methylviolett wird dargestellt, indem man 1 g Kristallviolett in 800 ccm destilliertem Wasser auflöst, 50 ccm n-Schwefelsäure und 25 g trockenes und reines Natriumbisulfit zufügt. Die Flüssigkeit entfärbt sich rasch; sie behält jedoch noch eine grünliche Farbe, die einige Tage bestehen bleibt; man behandelt sie mit Tierkohle, filtriert und füllt auf 1 l auf. *Op.*

Albert Kaiser. Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs[3]). — In wenig ausgekochtem Wasser, dem einige Tropfen verd. H_2SO_4 zugesetzt sind, werden 0,5 g chemisch reines Eisenvitriol gelöst und diese Lsg. wird in eine Literflasche, welche mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt ist, mit einem geringen Überschuß Kalilauge gebracht, worauf das Gefäß sofort zu schließen und umzuschwenken ist. Ist das zu untersuchende Wasser an O reich, so tritt fast momentan, infolge Bildung von Ferrihydroxyd, Gelbfärbung des suspendierten Niederschlages ein, der sich nach kurzer Zeit mit rötlichbrauner Farbe zu Boden setzt. Ist das Wasser O-arm, so bleibt der sich bildende Niederschlag von Ferrohydroxyd grünlich und nimmt erst nach längerem Stehen durch Oxydation den gelblichen Ton des Ferrihydroxyds an, während der Niederschlag in O-freiem Wasser grünlichweiß bleibt. *Op.*

Ach. Grégoire. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs[4]). — Das Müllersche Verfahren zur Bestimmung des im Wasser

[1]) Compt. rend. **136**, 1269—1270. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 766—776. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 663. — [4]) Bull. d. l'Assoc. belge de chim. **17**, 120—125; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 461.

gelösten Sauerstoffs ist vom Vf. so umgeändert worden, daß sich dasselbe auch mit den gebräuchlichen Laboratoriumsmitteln ausführen läßt. *Op.*

H. Chr. Geelmuyden. Über die quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meerwassers nebst Bemerkungen über colorimetrische Methoden [1]). — Da, um die Frage nach dem Stickstoffwechsel der Meerpflanzen zu lösen, die Kenntnis der Stickstoffverbindungen des Meeres nötig ist, hat Vf. das Wasser des Christianiafjords mehrere Jahre lang auf solche geprüft. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß NH_3 und organ. Ammoniakderivate einen nie fehlenden Bestandteil des Meerwassers ausmachen im Gegensatz zu N_2O_5 und N_2O_3, die nur ausnahmsweise im Meerwasser, welches nicht verunreinigt ist, vorkommen. N_2O_3 wurde mittels Grießschem Reagens colorimetrisch bestimmt nach einer Methode, die in der vorgeschriebenen Weise nur für Meerwasser anwendbar ist, da auch zur Darst. der Vergleichsflüssigkeit Meerwasser benutzt wird. Die colorimetrische Bestimmung von N_2O_5 gab keine zufriedenstellenden Resultate. *Tr.*

Manget und Marion. Über die Anwendung von Diaminophenol zum Nachweis und zur Bestimmung von Ammoniak im Wasser [2]). — Das genannte Reagens gibt mit NH_3 Gelbfärbung, die viel intensiver als diejenige ist, welche man mit Nesslers Reagens erhält. Sie ist noch bei einer Verd. von 1 : 1 Million deutlich erkennbar. Obiges Verhalten läßt sich zur colorimetrischen Bestimmung verwenden. *Tr.*

F. W. Richardson und Percy Hollings. Colorimetrische Prüfung auf Nitrite und Nitrate im Wasser [3]). — Die *Brucin-Oxalsäuremethode* zur colorimetrischen Bestimmung von Nitraten gibt keine übereinstimmenden Resultate für verschiedene Wasserproben. Auch die *Phenol-monosulfonsäuremethode* gibt keine zuverlässigeren Resultate. Die Farbe wird sowohl durch die Temperatur als auch durch die Dauer des Erhitzens mit den Reagenzien beeinflußt. Bedeutend besser ist die *Phenol-disulfonsäuremethode.* Da etwa vorhandene Nitrite sich beim Eindampfen jedoch teilweise zu Nitraten oxydieren, so dampft man am besten unter Zusatz von etwas H_2O_2 ein und bestimmt die Nitrite noch besonders. Zum Vergleich wurde *Lovibonds Tintometer* benutzt und ergab befriedigende Resultate. Die Nitrite können mittels der Diazoreaktion bestimmt werden, indem man die salpetrige Säure auf Sulfanilsäure wirken läßt und dann mit α-Naphtylamin kuppelt. Die roten Lsgg. werden dann der tintometrischen Prüfung unterworfen. Nach dieser Methode kann man noch $^1/_{10000}$ mg Stickstoff als Nitrit nachweisen. *M.*

Dienert. Die Gegenwart von Nitriten in Quellwässern [4]). — Die Ansicht, daß die Ggw. von Nitriten in Trinkwässern ein Beweis von starker Verunreinigung ist, ist falsch und ist deren Beurteilung unabhängig von der Ggw. von Nitriten. Die Untersuchungen des Vfs. zeigen, daß auch in Quellen ohne irgend welche Verunreinigungen Nitrite vorhanden sein können. Umgekehrt kann ein Wasser stark verunreinigt

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 276—292. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. **8**, 83; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 895. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 616—617. — [4]) Giorn. Farm. **52**, 433—442; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 1142.

sein, ohne daß es Nitrite enthält. Da sich beim Transport von Wasser bei hohen Temperaturen leicht Nitrite bilden können, hat der Nachweis von Nitriten baldigst nach Entnahme zu geschehen. *Op.*

L. L. de Koninck. Einige Beobachtungen über die Analyse der nitrathaltigen Wässer und über die Bestimmung der Nitrate nach dem Verfahren von Schulze-Schloesing[1]). — Zur Bestimmung von Si und den Metallen wird mit HCl abgeraucht. In Pt-Schalen verwendet man zur Bestimmung der Metalle anstatt HCl zweckmäßig H_2SO_4. Zur Bestimmung eines mit Nitrat vermischten Carbonates wird das durch $FeCl_2$ und HCl entwickelte Gas durch eine KOH-Lsg. geleitet und das Stickoxyd im Eudiometer über Wasser gemessen; noch bequemer zerstört man zuerst das Carbonat und analysiert das Wasser direkt. Die Ggw. von Bromiden beeinflußt das Resultat bei dem Schulze-Schloesingschen Verfahren nicht. Zum Schluß macht Vf. noch einige Bemerkungen über das Ablesen der Eudiometer. *Op.*

G. Frerichs. Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Wasser[2]). — Die vom Vf. vorgeschlagene Methode besteht darin, daß er, nachdem der ursprüngliche Gehalt des Wassers an Chlor titrimetrisch bestimmt ist, mit HCl zur Trockne dampft und nun von neuem mit $AgNO_3$ titriert. Die nach Abzug der ursprünglichen Menge verbleibende Chlormenge entspricht dem Gehalt an HNO_3. Carbonate müssen natürlich vorher entfernt werden. Bei schwer löslichen Carbonaten nimmt man den Abdampfrückstand mit Wasser auf und dunstet den Auszug mit HCl ein. Sind Alkalicarbonate zugegen, so gibt man etwas $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ hinzu, bestimmt die vorhandene Chlormenge, dampft zur Trockne, zieht aus und verfährt wie oben. Sind neben relativ geringen Nitratmengen viel Chloride zugegen, so beseitigt Vf. zweckmäßig den größten Teil der Chloride, indem er das Wasser mit einer unzureichenden Menge von Ag_2SO_4 behandelt. In diesem Falle bestimmt man erst das Chlor, läßt dann das Wasser mit verriebenem Ag_2SO_4 an einem warmen Orte stehen, filtriert, bestimmt in einem Teile des Filtrates das noch vorhandene Chlor und ermittelt schließlich in einer anderen Portion die HNO_3. Da sich die HCl selten ohne Rückstand abdampfen läßt, führt man einen blinden Versuch aus, indem man das Chlor des Rückstandes bestimmt. Zur Zersetzung der Nitrate ist ein erheblicher Überschuß an HCl erforderlich. *Tr.*

Arthur Müller. Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser[3]). — Vf. hat die von Frerichs empfohlene Methode zur HNO_3-Best. im Wasser kontrolliert und kommt hierbei zu dem Ergebnis, daß die Methode in bestimmten Fällen eine verhältnismäßig gute und rasch durchführbare Ermittelung gestattet. Ist jedoch viel Chlor und wenig HNO_3 vorhanden, so dürfte nach Ansicht des Vfs. doch wohl der direkte Weg der HNO_3-Best. nach Schulze-Tiemann dem etwas umständlichen Verfahren, das doch nur eine indirekte Angabe liefert, vorzuziehen sein. *Tr.*

---

[1]) Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17**, 117—120; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 461—462. — [2]) Arch. Pharm. **241**, 47—53. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 746—747.

Letts, R. F. Blake und J. S. Totton. Über die Reduktion der Nitrate durch Abwässer[1]). — Vff. haben die chemischen Veränderungen studiert, welche eintreten, wenn KNO_3 zu dem Ausflußwasser von Faulräumen (septic tank) gefügt wird. Zwei Flaschen waren mit solchem H_2O gefüllt, die eine enthielt außerdem ein best. Vol. einer Nitratlsg. Die Flaschen blieben einige Zeit bei gew. Temp. stehen, dann wurden die gelösten Gase, die Nitrat- und Nitritmengen sowie die Mengen des freien und des albuminoiden NH_3 bestimmt. Es ergab sich, daß KNO_3 durch solches H_2O zersetzt wird, es entsteht teils freier N, teils Oxyde des N. Die beträchtliche Menge der Gase scheint weder aus dem freien NH_3 noch dem in Abwässern enthaltenen organ. N zu stammen. Es liegt ein einfacher Verbrennungsprozeß vor, der O des KNO_3 tritt entweder ganz oder teilweise als CO_2 auf. In einzelnen Fällen beobachtet man ein wenig Nitrit. Die Zers. des Nitrats geschieht in verhältnismäßig kurzer Zeit. Der Verlust an freiem NH_3 betrug 0,266 Tle. auf 100000 Tle., während die Zunahme durch albuminoides NH_3 nur 0,166 betrug. Bei weiteren Versuchen wurde auch der Einfluß der Luft untersucht. In der nicht gelüfteten Probe war etwas CH_4 gebildet, aber beträchtlich weniger CO_2 entstanden. Die Ursache der Nitratzersetzung, wenn dieses mit einer Fäulnis erregenden Fl. in Berührung, liegt in vitalen Prozessen gewisser Mikroorganismen und nicht in der Wirkung von Enzymen oder chem. Einw. Zum Schluß haben Vff. nach dem Mikroorganismus gesucht, der Nitrate unter Entw. von N bzw. Oxyden von N reduziert. Obgleich diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so zeigen sie doch, daß B. Coli cummunis Stickstoff aus Nitrat in Fleischbrühekultur freimacht. *Tr.*

L. W. Winkler. Über die Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Wässern[2]). — Das Verfahren besteht darin, daß nasc. H die CO_2 aus dem H_2O austreibt und die CO_2 in einem Kaliapp. absorbiert wird. Die das zu prüfende Wasser enthaltende Flasche wird mit kleinen Körnern granulierten Zinks versetzt und mit einem Glasaufsatz verschlossen, der mit dem Kaliapp. in Verb. steht. Läßt man jetzt aus einem in dem Glasaufsatz eingesetzten Tropftrichter HCl, die mit einem Tropfen $PtCl_4$ versetzt ist, in die Flasche allmählich einfließen, so treibt der sich entwickelnde H die CO_2 aus, die nach dem Trocknen im Kaliapp. zur Absorption gelangt. Zum völligen Austreiben der CO_2 ist eine etwa dreistündige H-Entw. nötig. Die HCl sei 18 $^0/_0$ig. Der vom Vf. benutzte Kaliapp. ist in der Arbeit abgebildet. Der H wird schließlich aus dem App. mit CO_2 freier Luft verdrängt. Zum Vergleich hat Vf. nach dieser Methode die Ges. CO_2 einerseits und die gebundene, halbgebundene und freie CO_2 andererseits titrimetrisch ermittelt und hat hierbei übereinstimmende Resultate erhalten. Ähnlich läßt sich auch der im Wasser gelöste H_2S mit dem genannten App. bestimmen, wenn man statt H zum Austreiben CO_2 nimmt und das Gas in Bromwasser leitet. *Tr.*

Fred. B. Forbes und Gilbert H. Pratt. Die Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser[3]). — Es wurden die Methoden von

[1]) Chem. News **88**, 182—183. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 735—740. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 742—756.

Seyler und von Pettenkofer zur Best. der gebundenen, halb gebundenen und freien Kohlensäure an einer größeren Anzahl von Trinkwasserproben verglichen. Keine Methode ist ganz zuverlässig. Die Pettenkofersche Methode ist umständlicher, gibt leicht zu niedrige Zahlen und wird durch Magnesiumsalze beeinflußt. Die Seylersche Methode läßt sich schneller ausführen, gibt aber unsichere Resultate für die freie Kohlensäure. *Bdl.*

P. Drave. Zur Härtebestimmung in Wässern [1]). — Bei der Ausführung von Härtebestimmungen in Trink- und Kesselspeisewässern nach der von Pfeifer [2]) beschriebenen Methode von Wartha ist Vf. auf Wässer gestoßen, bei denen die Rechnung eine vorübergehende Härte ergab, die größer war als die Gesamthärte. Entgegen der Erklärung von Pfeifer für diese Erscheinung nimmt Vf. in jedem Wasser die Gegenwart von Soda an und bestimmt den Sodagehalt, indem er 100 ccm durch Kochen auf die Hälfte eindampft, filtriert, das Filter nachwäscht und das Filtrat mit n/10-HCl und Methylorange titriert. Die vorübergehende Härte berechnet sich dann aus der Differenz der nach Wartha verbrauchten n/10-HCl und der für die Soda verbrauchten. *Op.*

L. W. Winkler. Über die Verwendbarkeit der Härtebestimmungsmethode mit Kaliumoleatlösung [3]). — Infolge der Kritik Grittners [4]) an Vfs. Methode [5]) gibt Vf. zu, daß bei Wässern, in welchen die durch Magnesia verursachte Härte größer ist, als die durch Kalk hervorgerufene, man fehlerhafte Resultate erhält. Bei magnesiareichen erhält man annehmbare Werte, wenn man das Wasser so weit verdünnt, daß die Gesamthärte nur 5^0 beträgt. Vf. hat sein Reagens in der Weise verbessert, daß er 6 g reines KOH und 100 g kristallinisches Seignettesalz in ungefähr 250 ccm Wasser löst, 100 ccm $10\,^0/_0$iges NH_3 hinzufügt und das Ganze auf 500 ccm verdünnt. Mit einem derartigen Reagens beträgt der Fehler bei weichem Wasser kaum 1^0, bei hartem Wasser 1 bis 2^0, bei sehr hartem Wasser einige Grade. *Op.*

M. Monhaupt. Über Wasseruntersuchung [6]). — Vf. vereinfacht die Methode Warthas dadurch, daß er bei der Härtebestimmung Methylorange als Indikator verwendet und die Magnesia nicht durch Kalkwasser, sondern durch die bereits bei der Härtebestimmung benutzte, aus n/10-NaOH und n/10-Na_2CO_3 bestehende Alkalilauge abscheidet. Die Titration mit Methylorange hat den Vorteil, daß das allmähliche Fortkochen der CO_2 in Wegfall kommt, während die Verwendung ein und derselben Alkalilauge das titrierte Kalkwasser überflüssig macht. Vf. beschreibt die Ausführung der Wasseranalyse nach seiner Methode, nach der die temporäre und gesamte Härte um ungefähr $0{,}3^0$ zu niedrig gefunden wird, während die permanente Härte dieselbe bleibt. *Op.*

W. Peters. Zur Härtebestimmung des Wassers [7]). — Vf., der bei der Härtebestimmung des H_2O nach Clark und auch nach Wilson in Flußwässern, denen die Abwässer von KCl-Fabriken zugegangen

[1]) Chemikerzeit. **27**, 1219. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 198. — [3]) Daselbst **16**, 200—202. — [4]) Daselbst **15**, 847. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 82. — [6]) Chemikerzeit. **27**, 501—502. — [7]) Apoth.-Zeitg. **18**, 25—26.

waren, bei gewissen Härtegraden (über 30°) von solchem H_2O ein Versagen der genannten Methoden konstatierte, hat in solchen Fällen mit gutem Erfolge die Warthasche Methode zur Härtebestimmung benutzt. Dieses Verfahren besteht darin, daß man das H_2O mit $^1/_{10}$ n-HCl unter Anwendung von Alizarinlsg. als Indikator titriert, um die Carbonate und Bicarbonate in Chloride überzuführen, Kalk und Magnesia dann mit einem Gemische einer $^1/_{10}$ n-Na_2CO_3 und $^1/_{10}$ n-NaOH-Lsg. ausfällt und den Überschuß des Alkalis mit $^1/_{10}$ n-HCl unter Anwendung von Methylorange als Indikater zurücktitriert. Die so gewonnenen Resultate stimmen ziemlich genau mit denjenigen überein, die auf gewichtsanalytischem Wege erhalten wurden. *Tr.*

H. Causse. Über die Trennung und Bestimmung des Eisens und der Phosphorsäure im Wasser [1]). — Eisen und H_3PO_4 sind im Trinkwasser mit organ. Stoffen in Form kompl. Ionen enthalten. Diese Verbb. geben eine Erklärung dafür, daß Fe_2O_3 und H_3PO_4 in einer Fl., wie Trinkwasser, enthalten sein können, die $CaCO_3$ enthält. Um beide Bestandteile zu fällen, benutzt Vf. die $HgCl_2$-Verb. von p-amidobenzolsulfonsaurem Na. Das $HgCl_2$ von diesem Reagens ist der wirksame Bestandteil, da es auf die Eisen- und Phosphorsäureverbb. oxydierend einwirkt unter Bildung von unlöslichem Quecksilberphosphat und Fällung von Eisensesquioxyd. Ist Fe im Minimum und das H_2O unrein, so erhält man Hg_2Cl_2. Man rührt das zu prüfende Wasser mit genanntem Reagens an und läßt, je nach der Beschaffenheit des H_2O 24 bis 36 Stunden stehen. Bei reinem H_2O enthält der Niederschlag wenig oder keine Fe-Verbb., er ist weiß, kristallinisch, gleicht dem angewandten Reagens, während er im entgegengesetzten Falle grau oder ockerfarbig ist. Der Niederschlag wird dekantiert, gesammelt und mit HCl behandelt. War das H_2O rein, so tritt Lsg. ein, war es unrein, so bleibt Hg_2Cl_2 zurück. Die salzsaure Lsg. wird eingedunstet, nach Zusatz von CO_3Na_2 zur Trockne gebracht, geglüht, der Rückstand mit HNO_3 befeuchtet, getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten mit H_2O aufgenommen. Die Lsg. enthält die H_3PO_4, der Rückstand ist Fe_2O_3. An verschiedenen Wässern sind dann die Fe-, H_3PO_4- und N (organ.)-Mengen bestimmt. *Tr.*

Herm. Noll. Der Einfluß des destillierten Wassers auf die Bestimmung der Oxydierbarkeit in Trink- und Abwässern mittels Permanganatlösung [2]). — Es wird auf die Fehlerquelle hingewiesen, welche in der Benutzung destillierten Wassers enthalten ist, das nicht absolut frei von *organischen Verunreinigungen* ist. Wird derartiges Wasser zur Auflösung des Permanganats verwendet, so muß natürlich der Titer der Lsg. etwas zu gering ausfallen. Andererseits wird zu viel Permanganatlsg. verbraucht, wenn das zu untersuchende Wasser noch mit derartigem destilliertem Wasser verdünnt wird. *M.*

C. Lenormand. Neue Methode zur Bestimmung der organischen Substanz in Wässern, besonders in solchen, die Chloride und Bromide enthalten [3]). — Bei der Best. der organischen Substanzen in Meerwasser erhält man nach den gewöhnlichen Methoden zu hohe Werte,

---

[1]) Compt. rend. **137**, 708—710; Bull. soc. chim. [3] **29**, 1229—1232. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 747—748. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 810—814.

da sich bei Zusatz der Schwefelsäure infolge der Anwesenheit von Mn Chlor und Brom entwickelt. Vf. setzt zu dem zu untersuchenden Wasser eine Lsg. von Permanganat und von Natriumbicarbonat von bestimmtem Gehalt, kocht auf und bestimmt die erfolgte Entfärbung durch Vergleich mit einer Standardlösung mittels des Colorimeters Dubosq. Es werden Versuche mitgeteilt, aus denen die Genauigkeit der Methode ersichtlich ist. Bei der Untersuchung von Süßwasser setzt Vf. zur Klärung der Lsg. noch 1 ccm einer gesättigen $MgSO_4$-Lsg. zu. *Op.*

Richard Willstätter. Über Kristallhydroperoxyd[1]). — Stellt man eine Auflösung von $(NH_4)_2SO_4$ in 30%igem Hydroperoxyd über H_2SO_4 auf, so kristallisiert das $(NH_4)_2SO_4 . H_2O_2$ in durchsichtigen Tafeln und derben Prismen. Die Kristalle riechen nach Ozon, verwittern langsam an der Luft, halten sich jedoch ganz gut im verschlossenen Gefäß. Bei gelindem Erwärmen unter vermindertem Druck destilliert hochprozentiges H_2O_2 ab. — Aus der Lsg. von Glaubersalz in nicht zu verdünntem Hydroperoxyd scheiden sich wasserhelle Kristalle von $Na_2SO_4 . H_2O . {}^1/_2 H_2O_2$ aus. Die Kristalle sind geruchlos, ziemlich luftbeständig, werden aber allmählich trübe. — Ebenso wie $(NH_4)_2SO_4$ und Na_2SO_4 können auch Alaun, Aluminiumsulfat, Borax und essigsaures Natrium Molekularverbindungen mit H_2O_2 liefern. *Op.*

K. Bornemann. Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds[2]). — Vf. konstatiert, daß eine mit Sauerstoff beladene Pt-Elektrode auf Bild. und noch mehr Zerstörung des H_2O_2 eine weit größere katalytische Wirkung ausübt, als eine sauerstofffreie. Wird daher der O_2 allmählich durch kathodische Polarisation entfernt, so nimmt ebenso allmählich die katalytische Kraft des Pt ab. An diesem so vorbereiteten Pt war es leicht, kathodische H_2O_2-Bild. in quantitativer Stromausbeute zu erzielen, und zwar vom Potential 0 bis — 1,08 (gegen H_2). Bei der Knallgaskatalyse durch Pt waren als Zeichen intermediärer H_2O_2-Bild. unter geeigneten Versuchsbedingungen Spuren von H_2O_2 nachzuweisen. Es werden die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen H_2 und O_2 behandelt und in Übereinstimmung mit Luther und Haber ergaben sich für H_2O_2 zwei charakteristische Potentiale: — 0,8 und — 1,4. Die Kenntnis der Gleichgewichtserscheinungen allein reicht nicht aus, um das chemische wie elektrochemische Verhalten des H_2O_2 vollständig aufzuklären, es kommen noch Geschwindigkeitsphänomene in Betracht. *L.*

F. Richarz. Historisches über die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd[3]). — Veranlaßt durch die Veröffentlichung Bornemanns macht Vf. darauf aufmerksam, daß nicht M. Traube, sondern er selbst[4]) die anodische Entstehung von H_2O_2 nachgewiesen hat. Ebenso war es Vf.[5]), der im Anschluß an Helmholtz in der kathodischen Entstehung von H_2O_2 das Produkt der Restströme unter 1,5 Volt nachgewiesen hat. *Op.*

W. Nernst. Über das Stabilitätsgebiet des Wasserstoffsuperoxyds[6]). — Man kann annehmen, daß das Oxydationspotential des Wasserstoff-

[1]) Ber. **36**, 1828—1829. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 1—42. — [3]) Daselbst **37**, 75—79. — [4]) Ann. Phys. **24**, 183—209; **31**, 912—924; JB. f. 1887, S. 318. — [5]) Verh. d. physik. Ges. **6**, 86, 87. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 720—724.

superoxyds höher liegt als 0,3, etwa 0,37 ist. Dann läßt sich hieraus und aus der Dampfspannung des Wasserstoffsuperoxyds über wässerigen Lsgg. die Gleichgewichtskonstante $(H_2O_2)^2/(O_2)(H_2O)^2$ für gewöhnliche Temperatur zu $10^{-30,7}$ berechnen. Daraus erhält man die freie Energie des Zerfalls des H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur. Bei — 273° ist die freie Energie dieses Prozesses größer, wie aus der entsprechenden Wärmeentwickelung hervorgeht. Daraus folgt, daß die Energie, mit der das Wasserstoffsuperoxyd zerfällt, bei steigender Temperatur kleiner wird, daß also auch schließlich Temperaturen erreicht werden, bei denen Wasserstoffsuperoxyd aus Sauerstoff und Wasser entsteht. Vf. berechnet, daß bei 923° 0,00036 Proz. H_2O_2, bei 2784° 0,66 Proz. H_2O_2 neben Wasserdampf und Sauerstoff im Gleichgewicht existieren, sich also auch aus Wasserdampf und Sauerstoff bilden müssen. Die B. aus Wasser und Sauerstoff bei extrem hohen Temperaturen widerspricht nicht den Angaben von Moritz Traube. Bei niederen Temperaturen entsteht H_2O_2 nur aus H_2 und O_2, weil diese Rk. zum Teil schneller vor sich geht als die B. von W. Bei hohen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit unendlich groß. Wenn sich H_2O_2 in der Wasserstoffflamme nach M. Traube bildet, so liegt das daran, daß hier H_2O_2 neben H_2O und O_2 im Gleichgewicht sich befindet. Wäre das nicht der Fall, so könnte es sich nicht bilden, sondern müßte sich schnell zersetzen. Experimentell fand Vf., daß H_2O_2 selbst bei 600 bis 700° sich noch nicht völlig zersetzt. Es bildet sich H_2O_2, wenn man Wasser in einer Luft- oder Sauerstoffatmosphäre in dünnem Strahle gegen einen auf etwa 2100° erhitzen elektrolytischen Glühkörper leitet. *Bdl.*

G. Carrara und A. Bringhenti. Die Ionen des Wasserstoffsuperoxyds und ihre Entladungspotentiale[1]. — Um festzustellen, in welcher Weise das Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Lsg. dissoziiert ist, haben Vff. die anodische und kathodische Zersetzungsspannung von reiner und darauf von Wasserstoffsuperoxyd (30 Proz.) enthaltender Schwefelsäure an unplatinierten Platinelektroden (-Blech bzw. -Spitze) bestimmt und gelangen zu folgenden Resultaten: Während die Zersetzungsspannung an einer mit O_2 beladenen Pt-Anode in normaler H_2SO_4-Lsg. bei 1,08 Volt liegt, geht nach Zusatz von H_2O_2 bereits ein Strom bei 0,26 Volt durch die Zelle. Dient dieselbe Elektrode als Kathode, so geht bei Gegenwart von H_2O_2 ein Strom bereits bei 0,39 Volt (1,08 + 0,39 Volt für H = 0) durch die Zelle, während in der reinen normalen Schwefelsäure der Zersetzungspunkt bei 0,60 Volt (1,68 für H = 0) liegt. In alkalischer (NaOH-) Lsg. wurden dieselben Punkte gefunden. Der kathodische Zersetzungspunkt 0,26 kommt den H-Ionen zu und ist danach das H_2O_2 nach dem Schema dissoziiert $H_2O_2 = 2\overset{+}{H} + \overset{--}{O_2}$. Der Punkt 1,47 entspricht nach dem Vff. dem Anion HO_2, wonach H_2O_2 folgendermaßen dissoziiert sein müßte $H_2O_2 = \overset{+}{H} + \overline{HO_2}$. Nach dem ersten Schema ist H_2O_2 eine zweibasische, nach dem zweiten eine einbasische Säure. Vff. schließen, daß das H_2O_2 sicher saure Natur besitzt und je nach den Bedingungen bivalente Anionen O_2'' oder monovalente HO_2' bilden kann. *Op.*

[1]) Gazz. chim. ital. **33**, II, 362—371.

G. Bredig und J. H. Walton jr. Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds [1]). — Die Zers. von Wasserstoffsuperoxyd unter dem katalytischen Einfluß von Jodiden ist eine Rk. erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Rk. ist proportional der Konz. des vorhandenen Jodions, das katalytisch wirkt. Zusätze, die die Konz. des Jodions vermindern, wie freies Jod und Quecksilberjodid — letzteres durch Bild. komplexer Salze — verzögern die Rk. Alkali wirkt in gleicher Weise, zum Teil wegen der sauren Natur des H_2O_2, zum Teil wegen seines Einflusses auf die Hydrolyse des intermediär gebildeten Hypojodits. Daß in der Lsg. weder Jodat noch Perjodat sich analytisch nachweisen läßt und auch ein Zusatz dieser beiden Stoffe die katalytische Wirkung nicht beschleunigt, zeigt, daß die Hypothese von Péchard [2]), nach dem diese beiden Stoffe intermediär entstehen sollen, falsch ist. Das Auftreten einer alkalischen Rk. beim Mischen von H_2O_2 und JK weist dagegen darauf hin, daß die niedrigste Oxydationsstufe des JK, nämlich KJO, gebildet wird, welches als Salz einer schwachen Säure hydrolytisch zerfällt. Da sich jedoch die elektrolytische Leitfähigkeit einer JK-Lsg. bei Zusatz von H_2O_2 nur wenig ändert und der Gefrierpunkt eines Gemisches von JK und H_2O_2 gleich der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen der einzelnen Lsgg. ist, folgt, daß die Rk. $J' + H_2O_2 = JO' + H_2O$ nicht zu dauernd erheblichen Mengen Hypojodits führt. Bei der katalytischen Wirkung des JK finden zwei Stufenreaktionen statt: I. $H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$. Diese Umsetzung ist eine meßbar langsame Reaktion. II. $H_2O_2 + JO' = H_2O + O_2 + J'$. Diese Reaktion besitzt unmeßbare Geschwindigkeit. Vff. schlagen für diese Form der „Übertragungskatalyse“ die Bezeichnung „innere“ vor, da das intermediär oxydierte und reduzierte Jodion nur den O von dem einen Molekül H_2O_2 auf ein zweites überträgt. *Op.*

S. Tanatar. Die Zersetzung des Hydroperoxyds durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff [3]). — Wie die Versuche des Vfs. ergeben, wird Wasserstoffsuperoxyd — in 20%iger H_2SO_4 — sowohl an der Anode wie Kathode zersetzt und zwar um so stärker, je konz. die H_2O_2-Lsg. ist. An der Anode zersetzt nicht primär gebildetes Ozon das Wasserstoffsuperoxyd, da ozonhaltiger O nur langsam auf H_2O_2 wirkt. Daß nicht das Anion der H_2SO_4 auf H_2O_2 zersetzend wirkt, folgt daraus, daß auch in HNO_3, H_3PO_4 und NaOH das H_2O_2 zersetzt wird. Starke Schwefelsäure schützt das H_2O_2, besonders vor Oxydierung. Vergrößerung der Elektroden wie Verminderung der Stromstärke befördern die Zersetzung. *Op.*

J. Mc. Lachlan. Ein Beitrag zum Studium der Wasserstoffsuperoxydreaktionen [4]). — Mischt man eine Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbichromat mit kochender Schwefelsäure, so wird mehr als die doppelte Menge des im H_2O_2 verfügbaren O in Freiheit gesetzt. Bei der jodometrischen Bestimmung des O im H_2O_2 muß die Wasserstoffsuperoxydlösung verdünnt und die Schwefelsäure nicht stärker als 1 : 5 sein. Beim Zusatz einer stärkeren Schwefelsäure zu einer JK-Lsg. wird aus derselben bereits J frei gemacht, bevor H_2O_2-Lsg. zugegeben

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 114—119. — [2]) Compt. rend. **130**, 1705. — [3]) Ber. **36**, 199—202. — [4]) Chem. News **88**, 267.

ist. Die Ursache dieser Abscheidung bildet der in Lsg. vorhandene O. Wird die blaue Farbe einer solchen etwas Stärkekleister enthaltenden Lsg. durch ein oder zwei Tropfen einer $^1/_{100}$ n Natriumthiosulfatlösung zerstört, so tritt die Blaufärbung nach einigen Minuten wieder auf. Dieses Wiederauftreten der Blaufärbung nach ihrer Zerstörung durch Natriumthiosulfat hält solange an, bis entweder das Jodkalium oder die Schwefelsäure aufgebraucht ist. Bei Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure an Stelle von Schwefelsäure erscheint die blaue Farbe in etwa $^1/_7$ der Zeit wieder. Weinsäure ist so wirksam wie H_2SO_4, Phosphorsäure ist nicht so wirksam, Oxalsäure noch weniger. Bei Borsäure vergehen bis zur Entwickelung der blauen Farbe vier Tage. Die Best. des wirksamen O in Lsgg. von H_2O_2 durch eine saure Kaliumpermanganatlösung ist unbrauchbar. Bestst. des wirksamen O von MnO_2 im ursprünglichen Zustande, nach dem Kochen mit einer H_2O_2-Lsg. und nach dem Kochen mit H_2SO_4, haben ergeben, daß die Rk. nicht nach der Gleichung $MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O$ vor sich geht, sondern in Wirklichkeit nur ein Teil des O entwickelt wird, und daß die Gegenwart von Schwefelsäure für die Umsetzung notwendig ist. *Op.*

A. Bach. Wasserstofftetroxyd und Ozonsäure[1]). — Die von Baeyer und Villiger[2]) dargestellte Ozonsäure ist nichts anderes wie Vfs.[3]) Wasserstofftetroxyd. *Op.*

A. M. Clover. Die Existenz der Wasserstofftetroxyde[4]). — Da Bach[5]) beim Auflösen von K_2O_4 und Na_2O_2 in verdünnter Säure und Titrieren der so erhaltenen Lsg. mit Permanganat in schwefelsaurer Lsg. mehr O erhalten hat als der Gleichung $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$ entspricht, hat er die Existenz eines Wasserstofftetroxyds angenommen. Vf. wiederholt die Versuche Bachs und zeigt, daß die Umsetzung durch einen großen Überschuß an H_2SO_4 oder durch die Gegenwart von Alkalisulfaten in keiner Weise beeinflußt wird. Ein zu großer Betrag an O wird erhalten, wenn man eine ungenügende Menge von H_2SO_4 bei der Titration mit Permanganat zusetzt. Es kommt dann zur Ausscheidung von MnO_2, das katalytisch auf das noch in Lsg. befindliche H_2O_2 wirkt. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge H_2SO_4 erhält man die der obigen Gleichung entsprechenden Mengen O. Bach hat wahrscheinlich bei der Titration nicht genügende Mengen H_2SO_4 zugesetzt und deshalb zuviel O erhalten. Bachs Versuche beweisen also Nichts für die Existenz eines Wasserstofftetroxyds. *Op.*

Richard Wolffenstein. Verfahren zur Darstellung von Superoxyden in gebrauchsfähiger Form. [D. R.-P. Nr. 141821][6]). — Zur Herstellung von Superoxyden in verteilter Form fällt man dieselben mit anderen Oxyden oder Hydroxyden gleichzeitig aus. Falls es sich z. B. um die Verteilung von Zinksuperoxyd auf Tonerde handelt (für medizinische Zwecke), fügt man zu einer wässerigen Lsg., in der sich das Zink- wie Aluminiumsalz befindet, eine solche Menge einer Wasser-

---

[1]) Monit. scientif. [4] **17**, 106. — [2]) Ber. **35**, 3038. — [3]) Monit. scientif. [4] **11**, 479; [4] **14**, 424. — [4]) Amer. Chem. J. **29**, 463—474. — [5]) Ber. **33**, 1506 u. 3111. — [6]) Patentbl. **24**, 911.

stoffsuperoxydlösung, als das Zinksalz zur Überführung in die Superoxydstufe erfordert, und dann soviel Alkali, als zur Ausfällung des Zinksuperoxyds und des Aluminiumoxyds nötig ist. Es wird hierbei das Zinksuperoxyd mit der Tonerde in feinster Verteilung ausfallen. *Op.*

L. Pissarjewsky. Der Zustand einiger Übersäuren und ihrer Salze in Lösung[1]). — Vf. betrachtet die Übersäuren als Wasserstoffperoxydsalze. Die Verb. Na_4UO_8 ist ein Salz der schwachen Säure $UO(OH)(O_2H)_3$ der Formel $Na_4(O_2)_3UO_2$. Wie Ausschüttelungsversuche mit Äther und die Best. der Leitfähigkeit ergeben haben, ist das Salz in der Lsg. unter Bild. von $NaOH$ und H_2O_2 zerfallen; die letzten bilden zum Teil Natriumperoxyd und in der Lsg. entsteht ein Gleichgewicht zwischen H_2O_2, $NaOH$, Na_2O_2, dem Reste des zersetzten Salzes und unzersetztem Teil. Beim Stehen der Lsg. Na_4UO_8 bildet sich die Übersäure, $UO(OH)_3(O_2H)$, welche, weil sie schwer löslich ist, aus der Lsg. fällt. Ausschüttelungsversuche ergeben, daß außer der Überwolframsäure $WO_2(OH)(O_2H)$ in der Lsg. auch die Wolframsäure $WO_2(O_2H)_2$ existieren und bei niedriger Temperatur wahrscheinlich auch die Säuren $WO(OH)(O_2H)_3$ und $WO(O_2H)_4$ vorhanden sind und die Wolframsäuren $WO_2(OH)(O_2H)$ und $WO_2(O_2H)_2$ in wässeriger Lsg. unter Bildung von H_2O_2 hydrolysiert sind. Wie die Best. der Leitfähigkeit von KVO_4 und $K_8V_6O_{26}$ wahrscheinlich machen, ist die erste Verb. ein Salz der einbasischen Säure und die zweite eine doppelte Verb. des Salzes der vierbasischen Pyropervanadinsäure mit dem Salz der einbasischen Metapervanadinsäure. Nach den Ausschüttelungsversuchen befinden sich in einer wässerigen Lsg. von Natriumperborat bei 25° nebeneinander borsaures Natrium, $NaOH$, Na_2O_2, Borsäure, H_2O_2 und vielleicht Spuren von $NaBO_3$. Bei Temperaturerniedrigung bilden sich immer größere Mengen des $NaBO_3$ und bei 0° existiert in der Lsg. fast ausschließlich Natriumperborat. *Op.*

S. Tanatar. Über Superoxyde[2]). — Wenn die Ansicht des Vfs. richtig ist, daß die unechten Peroxyde nur deswegen statt Hydroperoxyd Wasser und Sauerstoff liefern, weil es ihnen an Energie fehlt, H_2O_2 zu bilden, dann müssen auch die echten sich unter Umständen wie unecht verhalten. Behandelt man Baryumperoxyd mit Carbolsäure oder Nitrophenolen, so entsteht nur O und H_2O. Vf. glaubt, daß alle Säuren, deren Neutralisationswärme mit 1 Äq. Baryt weniger als 7 Cal. beträgt, ebenso wirken werden. Ebenso wirkt $AlCl_3$ auf BaO_2 unter O-Entwickelung ein. Wie BaO_2 verhält sich auch CaO_2. *Op.*

A. Hollard. Die Existenz und Konstitution der elektrolytischen Peroxyde von Blei, Nickel und Wismut[3]). — Vf. hat Bleinitratlösungen verschiedener Konz., denen ungefähr 10 g $CuNO_3$ zugesetzt war, damit der Niederschlag besser haftet, und die 12 ccm HNO_3 enthielten, mit platinierten Platinnetzelektroden elektrolysiert. Aus den erhaltenen Resultaten schließt Vf., daß sich neben dem PbO_2 noch ein höheres Oxyd ausscheidet, dessen Menge um so größer wird, je verdünnter die Lsg. von vornherein war oder im Laufe der Elektrolyse wird. Nickel (0,5 g Ni auf 300 ccm) scheidet bei der Elektrolyse in Alkalipyrophosphat-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 160—172. — [2]) Ber. **36**, 1893—1897. — [3]) Compt. rend. **136**, 229—231; Bull. soc. chim. [3] **29**, 151—156.

lösung, die Chromsäure enthält, bei 70° als ein Nickelperoxyd aus, dem die Formel NiO_4 zukommt und das beim Erhitzen auf 120 bis 170° sich nicht ändert. Ebenso gibt Bi einen Niederschlag von Bi_2O_7, der bei 130° unveränderlich bleibt. Da die Peroxyde von Sb, As und Fe den Strom nicht leiten, hat sie Vf. dargestellt, indem er sie mit anderen Peroxyden (von Pb bzw. Mn) zusammen niederschlug. [Die Niederschläge enthielten wahrscheinlich Wasser. Der Ref.] *Op.*

Halogene.

Julius Meyer. Das Atomgewicht des Fluors[1]). — Die Rk., aus welcher das Atomgewicht berechnet wurde, entsprach der Gleichung $CaO + H_2F_2 = CaF_2 + H_2O$. Reines Calciumoxyd wurde aus reinem Calciumnitrat hergestellt, das mittels Ammoniumcarbonat gefällt, durch Glühen im elektrischen Ofen in das Oxyd überging. Reine Flußsäure wurde durch Destillation in nur aus Platin gearbeiteten Apparaten gewonnen und über das reine CaO geleitet. Als Mittel aus fünf Beobachtungen ergab sich das Atomgewicht des Fluors zu 19,036 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,00149. *Hz.*

H. Moissan und J. Dewar. Das Erstarren des Fluors und die Verbindung von festem Fluor mit flüssigem Wasserstoff bei — 252,5°. Über die Affinität bei niedriger Temperatur; Reaktionen von flüssigem Fluor bei — 187°[2]). — Fluor erstarrt in flüssiger Luft zu einer zuerst gelben, allmählich weiß werdenden Masse. Der Schmelzpunkt des Fluors liegt bei — 223°. Bringt man bei — 252,5° Fluor und flüssigen Wasserstoff zusammen, so geht unter Explosion eine Rk. vor sich. Bei — 187° reagiert das Fluor mit einer ganzen Zahl von einfachen und komplizierten Körpern. Schwefel bildet SF_6; Se gibt eine ähnliche Verb. Roter Phosphor und Arsen reagieren unter Feuererscheinung. Holzkohle erglüht; Alkalimetalle geben die Fluoride; Anthracen wird explosionsartig unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Dagegen sind Jod, Sauerstoff, Stickstoff, Tellur, Antimon, reinerer Kohlenstoff, Silicium, Bor, Ferrocyankalium, Arsenik, Calciumcarbid, Jodoform, Zucker und Mannit ohne Wirkung. *Hz.*

Ludwig Meyer. Verfahren zur Darstellung von Flußsäure. [D. R.-P. Nr. 142931][3]). — Ein aus Flußspat und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur hergestelltes Gemisch wird auf einem Fahrgestell in flachen Schichten ausgebreitet und darauf in einer von außen geheizten und geeignet temperierten Retorte erhitzt. *Op.*

Charles Avery Doremus. Verfahren zur Behandlung von Kryolith mit Wasserdampf. [D. R.-P. Nr. 139626][4]). — Gemäß vorliegender Erfindung wird der Kryolith in Gegenwart von Wasserdampf erhitzt bei weit unterhalb der Weißglühhitze liegenden Temperaturen, so daß nur Fluorwasserstoffsäure frei wird und sich nicht auch Fluornatrium verflüchtigt. Es hinterbleibt ein Rückstand, welcher entweder aus Natrium-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 313—324. — [2]) Compt. rend. **136**, 641—643 u. 785—788; Bull. soc. chim. [3] **29**, 429—431 u. 432—434. — [3]) Patentbl. **24**, 1191. — [4]) Daselbst, S. 507.

aluminat oder aus einem Gemisch von Fluoriden und Oxyden in wechselnden Verhältnissen besteht. Anstatt Wasserdampf kann man auch von Wasserstoff selbst oder von wasserstoffhaltigen Brennstoffen genährte Flammen auf den Kryolith einwirken lassen, wobei wesentlich die gleichen Resultate erhalten werden. Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß man den Kryolith mit einem Hydrat, wie Bauxit, zu ziegelsteinförmigen Massen formt, und die Ziegel entweder in Retorten oder Öfen in Gegenwart von Wasserdampf erhitzt. Der im Handel vorkommende Kryolith enthält stets Kieselsäure sowie Sulfide und Carbonate von Metallen. Diese werden durch die vorliegende Behandlung derart umgewandelt, daß gasförmiges Siliciumfluorid, welches mit der Fluorwasserstoffsäure entweicht, entsteht, während die Sulfide und Carbonate Oxyde liefern, welche den Rückstand verunreinigen. *Op.*

Defacqz. Über eine neue Darstellungsweise wasserfreier, kristallisierter Fluoride[1]). — Schmilzt man in einem Platintiegel bei Luftabschluß ein Gemisch von Manganfluorür mit Chlorcalcium, so scheiden sich beim Erstarren Kristalle von *Fluorcalcium* aus, die aber mit Calciumfluoridchlorid, $CaFCl$, gemischt sind. Die Bildung der letzteren Verb. kann man durch Anwendung eines großen Überschusses von Chlorcalcium (100 Tle. auf 10 Tle. Manganfluorür) verhindern. Die Kristalle von Fluorcalcium, die sich bei 800 bis 1000° bilden, sind Oktaëder, bei 1200 bis 1400° Würfel. Das Fluorcalcium ist in geschmolzenem Manganchlorür löslich, wird aber dadurch teilweise in Calciumfluoridchlorid verwandelt. *Bdl.*

H. Moissan und Binet du Jassoneix. Untersuchungen über die Dichte des Chlors[2]). — Arbeitet man nach der Methode von Dumas, d. h. verdrängt man die Luft aus dem Glasrohr durch einen Chlorstrom und wägt das Rohr, gefüllt mit Chlor und gefüllt mit Luft, so erhält man Werte zwischen 2,424 und 2,506. Fehlerquellen sind die unvermeidliche Gegenwart von Luft, die Schwierigkeit, das Gas völlig zu trocknen und — bei Anwendung von flüssigem Chlor — die Löslichkeit von Luft in der Fl. Zuverlässige Ergebnisse werden erhalten, wenn man Chlor erst verflüssigt, dann durch Abkühlung zur Erstarrung bringt. Das feste Chlor wurde in kleine Glasgefäße gebracht, diese wurden evakuiert und an der Pumpe zugeschmolzen. Das flüssige Chlor war vor der Erstarrung durch hineingebrachtes Chlorcalcium völlig getrocknet worden. Die Gefäße mit dem festen Chlor wurden in ein Glasgefäß gebracht, das darauf völlig evakuiert wurde. Dann wurde das Glasgefäß auf 0° gebracht, die Flaschen mit dem festen Chlor wurden zertrümmert und das Gas erfüllte das Glasgefäß, während der Überschuß des Chlorgases durch eine Kapillare entwich. Das Gefäß wurde mit Chlor und luftleer gewogen. Die Bestimmungen ergaben als sicherste Zahl bei 0° die Dichte 2,490. *Bdl.*

Camille Matignon. Einwirkung eines Gemenges von Sauerstoff und Chlorwasserstoff auf einige Metalle[3]). — Früher hatte der Vf. bereits gezeigt, daß ein Gemenge von Sauerstoff und Chlorwasserstoffgas Gold, Platin und Tellur bei einer Temperatur angreift, die weit unter

[1]) Compt. rend. **137**, 1251—1253. — [2]) Daselbst, S. 1198. — [3]) Daselbst, S. 1051—1052.

der Oxydationstemperatur des Chlorwasserstoffs liegt. In dieser Mitteilung wird gezeigt, daß alle Metalle der Platinreihe von diesem Oxydationsgemisch chloriert werden, und daß dieses Gasgemisch ein Chlorierungsmittel von großer Allgemeinheit darstellt. *Hz.*

Arthur Richardson. Destillation von Chlorwasser [1]). — Wenn Chlorwasser destilliert wird, erfährt es eine teilweise Zersetzung in Salzsäure und unterchlorige Säure: $Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$. Wenn die Trennung dieser beiden Säuren verhindert wird, ist das Chlorwasser praktisch beim Siedepunkt beständig. Der Betrag der Zersetzung sinkt im selben Maße, wie die Destillation fortschreitet, was der Bildung von Salzsäure zuzuschreiben ist, so daß bei Gegenwart eines großen Überschusses von Säure nur freies Chlor in das Destillat übergeht. *Hz.*

Duyk. Über die Hydrolyse von Hypochloriten [2]). — In Lsgg. von Chlorkalk und Natriumhypochlorit wurde die freie unterchlorige Säure titrimetrisch bestimmt. Eine Chlorkalklösung, die in 10 ccm 0,021 62 g aktives Chlor enthielt, enthielt an freier unterchloriger Säure als Chlor 0,002 485 und an freier Base als CaO 0,0110 g. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser sind die entsprechenden Werte Cl 0,008 697 und CaO 0,0137 und nach weiterem Zusatz von 100 ccm W. 0,016 29 und 0,0140. Natriumhypochlorit ergab ähnliche Resultate. *Hz.*

Alex. D. White. Einwirkung von Lösungen von Chlorkalk und unterchloriger Säure auf Metalle [3]). — Eine frische Chlorkalklösung liefert in Berührung mit Eisen, Zinn, Kupfer, Nickel und Kobalt mit etwas Stickstoff verunreinigten Sauerstoff; Aluminium und Magnesium entwickeln Wasserstoff. — Mit unterchloriger Säure reagieren die Metalle unter Bildung von Hydroxyden, Oxyden, Chloriden, Oxychloriden, Hypochloriten, Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor. Leinenstoff wird durch Hypochlorite in Ggw. von Schwermetallen energisch angegriffen; die Ggw. von Aluminium und Magnesium ist ohne Einfluß. *Hz.*

Herbert P. Pearson. Einwirkung von Hypochloritlösungen auf Metalle [4]). — Anschließend an die Abhandlung von White [5]) gibt der Vf. einige Einzelheiten bei der Einw. von alkalischen Natriumhypochloritlösungen auf Metalle. Bei der Einw. auf Eisen entstehen wahrscheinlich auch Ferrate. Der Vf. betont die Unterschiede bei der Einw. von Calciumhypochlorit und von alkalischem Natriumhypochlorit. *Hz.*

R. Schultz. Modifizierte Chlorbestimmung für die Abwasserdesinfektion mittels Chlorkalk [6]). — Die Wagnersche Methode [7]) ist zur Prüfung auf Chlor in Ab- und Schmutzwässern ungeeignet, da diese durch den zur Desinfektion verwendeten Chlorkalk Verunreinigungen enthalten, die bei Anwesenheit von Salzsäure aus Jodkalium Jod frei machen. Der Vf. empfiehlt daher als Ersatz für Salzsäure die viel schwächere Essigsäure und gibt alle Einzelheiten an, um sowohl im Chlorkalk als auch in Abwässern das wirksame Chlor genau zu bestimmen. *Hz.*

---

[1]) Chem. Soc. J. **83**, 380—390. — [2]) Bull. de l'Assoc. belg. des chim. **17**, 165—168; Ref. Chem. Centr. 1903, II, 546. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 132—134. — [4]) Daselbst, S. 731. — [5]) Siehe das vorstehende Referat. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 833—840. — [7]) Dingl. pol. J. **154**, 146; **176**, 131.

E. Klimenko. Eine neue Methode zum Nachweis und zur Bestimmung der unterchlorigen Säure[1]). — Vf. zeigt, daß, wenn man auf JK nur ClOH ohne HCl einwirken läßt, nur 1 At. Jod ausgeschieden wird auf 1 Mol ClOH, die zweite Hälfte erst dann aber, wenn man zu der mit $Na_2S_2O_3$ entfärbten Lsg. etwas verd. HCl fügt. Man kann diese Rk. zur Bestimmung von ClOH neben Chlor (Chlorwasser) verwerten, da ClOH nach der Rk. mit JK bei Zugabe von HCl wieder Jod, nicht aber Cl ausscheidet. Man erhält erst als Jodabscheidung die Summe von Cl und ClOH, nach dem Ansäuern wieder eine der ursprünglichen ClOH-Menge entsprechende Jodabscheidung. Vf. hat noch bei dieser Rk. festgestellt, ob die Menge des ausgeschiedenen Jods bei Einw. von ClOH auf JK von der Konz. der JK-Lsg., bzw. der Konz. der ClOH abhängig ist. Es zeigte sich, daß sogar sehr schwache ClOH auf 4%ige JK-Lsg. so einwirkt, daß die Jodmengen vor und nach dem Zufügen von HCl einander sehr nahe stehen. Bei verd. Lsgg. des JK in best. Grenzen der Konz. (4 bis 8 g in 100 Tln. H_2O) kann daher die Methode zur Bestimmung der ClOH dienen. *Tr.*

M. Hönig. Zur Bestimmung des Perchlorats[2]). — Perchlorate werden durch Metalle bei Glühhitze zu Chlorid reduziert. Ohne Verdünnungsmittel verläuft aber die Rk. so stürmisch, daß die Methode zur quantitativen Bestimmung nicht geeignet ist. Fügt man aber geeignete Verdünnungsmittel hinzu (Natriumcarbonat oder Salpeter), so läßt sich — mit Ausnahme beim Magnesium — der Reaktionsverlauf so ruhig gestalten, daß eine quantitative Perchloratbestimmung ermöglicht wird. Am besten eignet sich das Eisen mit chlorfreiem Salpeter als Verdünnungsmittel. Der Perchloratgehalt darf allerdings nicht mehr als 5 Proz. betragen, wenn bei der Schmelzhitze des Salpeters die quantitative Reduktion zu Chlorid erfolgen soll. Bei höherem Perchloratgehalt findet infolge zu stürmischer Rk. ein Gewichtsverlust statt. Die Verwendung von Aluminium, Zinn oder Zink als Reduktionsmittel ist weniger geeignet. *Hs.*

Deutsche Solvaywerke (Bernburg). Verfahren zur Darstellung von Brom- und Jodverbindungen der Alkalien. [D. R.-P. Nr. 138008][3]). — In eine konz. Lsg. von Alkalihydrat, das stets durch geringen Chlorgehalt verunreinigt ist, führt man unter Umrühren das betreffende Halogen in gasförmiger, flüssiger oder fester Form ein, bis vollständige Sättigung erreicht ist. Dabei scheidet sich bereits ein großer Teil der entstandenen Salze ab. Die durch die freiwerdende Reaktionswärme verursachte Erwärmung der Fl. ist nur von Vorteil für den Prozeß, da sie eine möglichst vollständige Überführung des intermediär entstandenen Hypobromites bzw. -jodites in Bromat bzw. Jodat bewirkt. Die hinterbleibende Mutterlauge wird aufs neue mit Alkalihydrat gesättigt und durch abermaliges Einleiten von Brom bzw. Jod ein frisches Quantum des Salzgemisches hergestellt. Das abwechselnde Behandeln der Mutterlauge mit Alkalihydrat und Brom oder Jod wird so lange fortgesetzt, bis die Mutterlauge sich an Chlorverb. angereichert hat, daß eine Aufarbeitung erforderlich ist. Soweit es möglich ist, kann bei diesem

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 718—724. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 32—33. — [3]) Patentbl. **24**, 193.

Verfahren das Alkalihydrat auch durch das betreffende Carbonat ersetzt werden. *Op.*

Hermann Pemsel. Verfahren zur Gewinnung von Brom aus Endlaugen. [D. R.-P. Nr. 145879][1]). — Dieses Verfahren, Brom aus den Endlaugen der Chlorkaliumfabriken frei zu machen, ist dadurch gekennzeichnet, daß nur ein kleiner Teil der Endlauge der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen und das freigemachte Chlorgas samt der elektrolysierten Lauge in frische Endlaugen geleitet, bzw. mit diesen vermischt wird. *Op.*

N. Richter-Rschewskajo. Die Dampfspannung des Broms in Bromwasserstoffsäurelösungen[2]). — Die Bestimmung des Dampfdrucks erfolgte nach der zuerst von Doyer angewendeten „dynamischen" Methode. Der Dampfdruck des reinen Broms wurde gleich 254 mm bei 30° gefunden, eine Zahl, die von der von Ramsay und Young durch Interpolation gefundenen wenig abweicht. Die angewendeten HBr-Lsgg. entsprachen den Formeln $HBr . 3,2 H_2O$, $HBr . 5 H_2O$, $HBr . 7 H_2O$, $HBr . 10 H_2O$; die Konz. des Broms wurde zwischen 0 und 100 Proz. variiert. Das durch einen Luftstrom aus den Lsgg. verdrängte Brom wurde in KJ aufgefangen und durch Titration bestimmt. Die erhaltenen Resultate wurden graphisch dargestellt, indem auf der Abscisse die Proz. Brom, auf der Ordinate die entsprechenden Dampfdrucke aufgetragen wurden. Die Kurvenstrecke, wo keine Tensionsänderung stattfindet, wird kleiner, je verdünnter die Lsg. ist. Aus den Knicken in der Kurve ersieht man, daß namentlich in verdünnten Lsgg. ein Übergang bei gewissem Proz.-Gehalt, aus einem System mit zwei Phasen in ein solches mit drei Phasen stattfindet, d. h. in der flüssigen Phase sich nicht gelöstes Brom im Zustande der Emulsion befindet. Versuche, die Lösung durch Zentrifugieren nach ihrem spez. Gew. zu trennen, ergaben ein positives Resultat, es zeigte sich ein verschiedener Proz.-Gehalt in den verschiedenen Schichten. Der Vf. kommt zu dem Schluß, daß Lsgg. von Brom in HBr bis zu einem gewissen Proz.-Gehalt nicht einförmig sind, sondern neben gelöstem Brom auch solches in feinster Verteilung enthalten. *Kpn.*

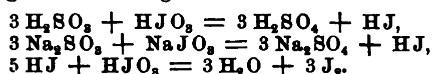
Max Schlötter. Über die Reduktion von Alkalibromaten mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat[3]). — Durch Hydrazinsulfat (Hydrazinhydrat in alkalischer oder neutraler Lsg. wirkt langsam) werden bei Ggw. von Salzsäure Bromate reduziert: $2 NaBrO_3 + 3 N_2H_4 = 2 NaBr + 6 H_2O + 6 N$. Zur Bestimmung können nach beendeter Reduktion die Bromionen mit Silbernitratlösung gefällt werden. — Hydroxylaminsulfat reagiert nach der Gleichung $2 NaBrO_3 + 6 NH_2OH = 2 NaBr + 9 H_2O + 6 N + 3 O$. Die Geschwindigkeit der Rk. muß durch Erwärmung vermehrt werden. *Hz.*

Max Schlötter. Über gasvolumetrische Bestimmung von Bromaten[4]). — Die Möglichkeit, Bromate durch Auffangen des entwickelten Stickstoffs bei der Reduktion mit Hydrazinsulfat[5]) bestimmen zu können, wird durch Nebenreaktionen gestört, denen zufolge zu viel Stickstoff

[1]) Patentbl. **24**, 1623. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 441—449. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 164—171. — [4]) Daselbst, S. 172—176. — [5]) Siehe vorstehendes Referat.

gefunden wird. Man kann diesen Überschuß empirisch für bekannte Hydrazinmengen ermitteln, und dann liefert die Stickstoffmenge gute Analysenresultate. Bei der Reduktion mit Hydroxylamin sind die Nebenreaktionen so bedeutend, daß eine gasvolumetrische Analyse unsicher bleibt. *Hz.*

Wm. Newton. Über die Herstellung von Jod aus Salpeterlösungen[1]). — Jod wird heute fast allein aus den Chilesalpeterlaugen gewonnen. Die Mutterlaugen werden eingedampft, das Salzgemisch wird mit 15 Proz. Kohle vermischt, durchfeuchtet und erhitzt, bis es abbrennt. Das zurückbleibende Gemenge (enthaltend Na_2CO_3, $NaCl$, Na_2SO_4 und $NaNO_3$) wird in Wasser gelöst und durch Sättigung mit SO_2 die Soda in Sulfit verwandelt. Diese Lsg. wird mit rohen Salpeterlaugen versetzt, wobei das in diesen vorhandene Jodat mit dem Sulfit und der schwefligen Säure reagiert:



$$3\,H_2SO_3 + HJO_3 = 3\,H_2SO_4 + HJ,$$
$$3\,Na_2SO_3 + NaJO_3 = 3\,Na_2SO_4 + HJ,$$
$$5\,HJ + HJO_3 = 3\,H_2O + 3\,J_2.$$

Das Jod wird abgepreßt und in eisernen Retorten sublimiert, wobei gelegentlich Explosionen, die vielleicht durch die Bildung von Jodstickstoff hervorgerufen werden, auftreten. Das Jod ist etwa 99,8 %ig. Sein Preis ist unverhältnismäßig hoch, da die Produktion in den Händen eines englischen Ringes liegt. *Hz.*

L. L. de Koninck. Zur Gewinnung reinen Jods; Einwirkung des trockenen Kaliumdichromates auf Alkalibromide und -chloride[2]). — In einer früheren Arbeit hatte der Vf. angenommen, daß im Gegensatz zu den Jodiden Alkalibromide nicht von schmelzendem Kaliumdichromat angegriffen werden. Wie besondere Versuche mit Bromkalium ergeben haben, vollzieht sich aber dennoch die einem Gleichgewicht zustrebende Rk.: $6\,KBr + 5\,K_2Cr_2O_7 = 8\,K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 6\,Br$. Durch Zusatz von Kaliumchromat kann jedoch diese Zersetzung verhindert werden, so daß beim Erhitzen von Jodkalium mit wenig Bromkalium und Dichromat nur Jod, aber kein Brom entsteht, da das bei der Rk. gebildete Chromat genügt, um die Entwickelung von Brom zu verhindern. *Hz.*

Launcelot W. Andrews. Über eine neue Methode zur Darstellung von reinem Jod[3]). — Unabhängig von Koninck (vorstehendes Referat) hat Vf. ermittelt, das man durch Erhitzen von trockenem Kaliumpyrochromat mit überschüssigem Jodkalium reines Jod gewinnen kann. *Bdl.*

Abraham Groß. Reinigung und Begutachtung von Jod[4]). — Vf. weist auf die Schwierigkeit hin, Jod absolut rein zu erhalten und prüft die verschiedenen gebräuchlichen Methoden. Vf. findet, daß die Methode nach Stas (Auflösen von Jod in JK-Lsg., Fällen des Jods mit W., Trocknen über Calciumnitrat und Sublimieren) das beste Jod lieferte. Als bestes trocknendes Agens erwies sich Schwefelsäure. Zur Bestimmung der Reinheit wurde das Jod in Zinkjodid übergeführt und mit $AgNO_3$ titriert, wobei Kaliumchromat als Indikator diente. *L.*

---

[1]) Chem Soc. Ind. J. **22**, 469—471. — [2]) Bull. de l'Assoc. belg. des chim. **17**, 157—165; Ref. Chem. Centr. 1903, II, 523—524. — [3]) Amer. Chem. J. **30**, 428—430. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 987—990.

Arthur Lachman. Ein wahrscheinlicher Grund für die verschiedenen Färbungen von Jodlösungen [1]). — Jodlsgg. zeigen bei verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Färbungen. Gautier und Charpy [2]) haben vier Farben unterschieden: violett, rot, rotbraun, braun. Krüss und Thiele [3]) versuchten die verschiedenen Farben auf verschiedene Molekulargewichte des gelösten Jods zurückzuführen, was aber nicht angängig ist. Der Vf. macht nun darauf aufmerksam, daß infolge Unreinheit des Lösungsmittels nicht immer richtige Farben beobachtet wurden: man kann nur violette und braune Lsgg. annehmen. Die Zusammenstellung der Lösungsmittel und der Färbungen ihrer Jodlsgg. liefert das Resultat, daß gesättigte Lösungsmittel violette, Lösungsmittel mit ungesättigtem Charakter braune Lösungen geben. Da das Jod im Dampfzustande violett ist, so ist die Annahme naheliegend, daß die violetten Lsgg. das Jod im Zustande normaler physikalischer Verteilung enthalten; da es bekannt ist, daß manche Perjodide braun sind, so kann man wohl annehmen, daß in den Lsgg. mit brauner Farbe Jodadditionsprodukte vorliegen. Nach den Mol. Best. kann allerdings nur ein Teil des Jods als Perjodid gebunden sein, so daß ein Gleichgew.: Lösungsmittel $+ J_2 \rightleftarrows$ (Lösungsmittel $+ J_2$), bestehen muß. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht die Tatsache, daß braune Lsgg. beim Erhitzen violett werden und umgekehrt. Nur die Färbungen des Jods in Nitrokörpern und in Äthylbromid passen nicht in dieses Schema hinein. Vgl. Strömholm, dieser JB., S. 245. *Hz.*

E. Riegler. Ein neues Verfahren, um Jod in seinen Verbindungen mit Metallen nachzuweisen [4]). — Vf. gibt zu der zu untersuchenden Fl. BaO_2, etwas Chloroform, säuert mit konz. HCl an und schüttelt. Das gebildete H_2O_2 macht J frei und färbt das Chloroform. Im Harne nimmt man statt Chloroform 2 bis 3 ccm Stärkelsg. *Tr.*

Hans H. Pringsheim. Über ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd [5]). — Im Natriumsuperoxyd liegt ein Oxydationsmittel vor, das zur Halogenbestimmung nach Carius mit Umgehung des Bombenrohres geeignet ist. 0,2 g Substanz werden mit den 16- bis 18fachen Mengen Natriumsuperoxyd in einem Stahltiegel gemengt, welcher in kaltes Wasser gestellt wird. Darauf wird das Gemenge durch Einführung eines glühenden Eisendrahtes verbrannt und der Tiegelinhalt in heißem W. gelöst. Die Lsg. wird von geringen Kohlenmengen abfiltriert, in einen Überschuß schweflige Säure gegossen und die in Freiheit gesetzten Halogen- und Persäuren, die bei der Oxydation entstanden sind, zu Halogenwasserstoffsäuren reduziert, welche in salpetersaurer Lsg. mit Silbernitrat gefällt werden. *Hz.*

C. Kippenberger. Zur quantitativen Bestimmung von Jodiden in Gemischen mit anderen Salzen [6]). — Die Methode kann zur Bestimmung von Jodionen in wässeriger oder alkoholischer Lsg. bei Anwesenheit von freiem Jod, Chlorionen, Salzen und Alkaloiden dienen und

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 50—55. — [2]) Compt. rend. 110, 189; 111. 645; JB. f. 1890, S. 945. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 25; JB. f. 1894, S. 392. — [4]) Pharm. Centr.-H. 44, 565. — [5]) Ber. 36, 4244—4246. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 45, 163—167.

beruht auf der Oxydation von Jodionen durch Chromsäure zu freiem Jod, das durch Ausschütteln mit Natriumthiosulfat gemessen wird. Ist freies Jod anwesend, so wird dieses zunächst durch Thiosulfat bestimmt und dann die obige Methode angewendet. Organische Basen werden entweder ausgeschüttelt oder gefällt. Bei Anwesenheit von Bromiden versagt die Methode, da auch diese durch Chromsäure oxydiert werden. *Hz.*

H. Baubigny und P. Rivals. Einwirkung von Borsäure auf Jodide; ihre Anwendung zur Trennung des Jods in Jodiden in Gegenwart von Bromiden und Chloriden [1]). — Reine Borsäure zerlegt Jodide bereits in der Kälte unter Abgabe von Jodwasserstoff, während Bromide und Chloride nur in der Wärme zersetzt werden und auch nur dann, wenn gesättigte Lsgg. vorliegen. Dieses Verhalten kann zur quantitativen Bestimmung der Jodide in Ggw. von Bromiden und Chloriden benutzt werden, indem man die freiwerdende Jodwasserstoffsäure durch $2\,MnO_2 + 1\,H_2O$ zu Jod oxydiert und dieses in mit etwas Natriumsulfit versetzte Natronlauge überdestilliert. Ein großer Überschuß des Oxydationsmittels ist zu vermeiden, weil dadurch auch Jodsäure gebildet werden könnte. Die Arbeit enthält noch einige Vorsichtsmaßregeln zur genauen Bestimmung des Jods, sowie Angaben über die Bestimmung von Brom und Chlor in dem Rückstand. *Hz.*

H. Baubigny und P. Rivals. Bedingungen für die Bestimmung des Jods als Cuprojodid in einem Gemenge von Alkalichloriden, -bromiden und -jodiden [2]). — Da die Destillation von Jod bei verschiedenen Trennungsverfahren [3]) Fehlerquellen enthält, so wurde eine quantitative Jodfällung gesucht und in der Oxydation und nachherigen Fällung durch Kupfersulfat bei Zusatz von Alkaliarsenit gefunden. Bei Überschuß von Kupfersulfat entsteht Kupferarsenit, das mit freiem Jod reagiert: $2\,AsO_3CuH + 2\,J + 2\,H_2O + 2\,CuSO_4 = 2\,AsO_4CuH + Cu_2J_2 + 2\,H_2SO_4$. Da etwas CuJ_2 gebildet wird, das löslich ist, wird es durch Ferrosulfat reduziert. Der Niederschlag von Cu_2J_2 wird nach einigen Stunden filtriert, mit 2%iger K_2SO_4-Lsg. gewaschen, in Ammoniak gelöst, oxydiert und als AgJ bestimmt. Größere Chlorid- und Bromidmengen sind schädlich, weil das Cu_2J_2 in ihnen etwas löslich ist. *Hz.*

H. Baubigny und P. Rivals. Trennung des Jods in Alkalihaloidsalzen von Chlor und Brom und eine Methode zur Herstellung von reinem Jod [4]). — Die im vorigen Referat beschriebene Methode hat den Nachteil, daß man große Mengen Waschwasser wegdampfen muß. Es ist daher zweckmäßiger, die gesamte Jodmenge in Jodsäure zu oxydieren, die beständig und nicht flüchtig ist, und dann Brom und Chlor freizumachen und nacheinander abzudestillieren. Die Ausführung gelingt durch Kaliumpermanganat, welches das Jod in Jodsäure verwandelt, und Brom und Chlor aus Bromiden und Chloriden bei Anwesenheit von Kupfersulfat entwickelt, während nachher bei Ggw. von Schwefelsäure nur Brom abgeschieden wird. — Die Gewinnung von reinem Jod aus Jodaten beruht auf der Umsetzungsgleichung $JO_3H + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$. *Hz.*

---

[1]) Compt. rend. **137**, 650—653. — [2]) Daselbst, S. 753—756. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Compt. rend. **137**, 927—929.

Stanley Benedict und J. F. Snell. Eine Methode zur Erkennung von Chloriden, Bromiden und Jodiden[1]). — Die neutrale Lsg. der Haloide wird mit Kaliumjodat und Essigsäure versetzt, worauf bei Ggw. von Jodid zugefügtes Chloroform (oder Schwefelkohlenstoff) gefärbt wird. Bei Anwesenheit von Jod wird durch genügende Mengen von Jodat und Chloroform das Jod vollständig entfernt. Nachdem das Jod fortgeschafft ist, wird mit viel Salpetersäure versetzt und die Ggw. von Brom durch Färbung von Schwefelkohlenstoff erkannt. Durch Zusatz von Jodkalium und Kochen wird das Brom entfernt und Chlor durch Silbernitrat gefällt. Bei Anwesenheit von Salzen anderer Säuren werden zunächst die Haloide durch Silbernitrat gefällt, der Silberniederschlag durch Zink und Schwefelsäure in Lsg. gebracht, das Zink durch Neutralisation gefällt und dann der beschriebene Erkennungsgang ausgeführt. Bei Anwesenheit von Rhodansäure muß der Nachweis von Jod in einer besonderen Probe nach Zusatz von Natriumacetat erfolgen. *Hz.*

Stanley Benedict und J. F. Snell. Eine Methode zur Bestimmung von Chloriden, Bromiden und Jodiden[2]). — Zuerst wird der Totalhaloidgehalt der Substanz nach irgend einer Methode festgestellt. Dann wird zur Bestimmung von Jod und Chlor in der Weise verfahren, daß die neutrale Lsg. mit einem Überschuß von Kaliumjodat, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff versetzt wird, wobei das gesamte Jod vom Schwefelkohlenstoff aufgenommen wird. Nach der Trennung der Schwefelkohlenstoff- und Wasserphase wird in der ersteren das Jod mit Thiosulfat titrimetrisch bestimmt, in der letzteren wird zunächst durch Salpetersäure das Brom frei gemacht und weggekocht, das überschüssige anfänglich zugefügte Jodat durch Kaliumjodid zerstört, das Jod durch Kochen — eventuell nach nochmaligem Salpetersäurezusatz — entfernt und das Chlor nach Neutralisation titrimetrisch bestimmt. *Hz.*

Henri Moissan. Untersuchung des Jodpentafluorids[3]). — Beim Leiten von Fluor über trockenes Jod entsteht das Jodpentafluorid JF_5 als farblose, bei $+ 8^0$ erstarrende Fl., die bei 97^0 ohne Zersetzung siedet. Das Fluorid raucht an der Luft und zersetzt sich bei 500^0 unter Jodabscheidung. Es ist sehr reaktionsfähig und wird durch sehr viele Agenzien zersetzt. Die Einwirkung des Wassers verläuft ruhig nach der Gleichung: $2\,JF_5 + 5\,H_2O = J_2O_5 + 10\,HF$. Alle Siliciumverb., Kohle, Bor und die Alkalimetalle wirken entweder bereits in der Kälte oder bei geringer Erwärmung auf das Jodfluorid ein, dagegen sind Silber, Eisen und Magnesium selbst bei 100^0 noch ohne Einw. *Hz.*

Erich Müller. Zur Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff I[4]) und II[5]). — Die Gleichgew. zwischen Jod, Jodionen, Jodat- und Perjodationen stehen in denselben Beziehungen, wie die Gleichgew. zwischen Kupfer, Cupro- und Cupriionen nach Luther und Wilson[6]). Durch Messung verschiedener elektromotorischer Kräfte ergibt sich die Bestätigung des von Luther angegebenen Satzes, daß die elektromotorische Kraft zur Oxydation der niedrigsten Stufe in die höchste gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte zur Oxy-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 809—814. — [2]) Daselbst, S. 1138—1141. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 6—10. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 584—594. — [5]) Daselbst, S. 707—716. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **34**, 488.

dation der niedrigsten Stufe in die mittlere und der mittleren in die höchste ist. In schwach saurer Lsg. könnten die Rk. $J' + 3\,JO_4' = 4\,JO_3$ oder $JO_4' + 2\,J' + 2\,H^{\cdot} = J_2 + JO_3' + H_2O$ erfolgen; nach Müller und Friedberger[1]) erfolgt die zweite Rk. entsprechend dem Ostwaldschen Satze, daß die nächstliegende Rk. immer wahrscheinlicher ist, als diejenige, welche das Maximum der freien Energie liefert. In alkalischer Lsg. findet zwischen Jodid und Perjodat keine Rk. statt, was auf passiver Hemmung beruht. Dagegen kommt diese Rk. in alkalischer Lsg. zustande, wenn Katalysatoren zugegen sind. Als solche kommen Wasserstoffionen, Platin (platiniertes stärker als glattes), Wärme und wahrscheinlich auch Licht in Betracht. Neben der Zersetzung des Perjodats findet auch immer Jodabscheidung statt, was durch Färbung der Lsg. zu erkennen ist. Die Ursache der Katalysatorenwirkung sieht der Vf. in der Auslösung eines metastabilen Zustandes. *Hz.*

Schwefel.

F. Krafft und L. Merz. Über das Sieden von Schwefel, Selen und Tellur im Vakuum des Kathodenlichts[2]). — Im Anschluß an frühere Versuche hat der Vf. nun auch die *Siedepunkte* der drei oben genannten Elemente bestimmt. Ein Glasgefäß, das die Substanz enthielt, wurde in einem elektrischen Ofen von Heräus auf eine Temperatur erhitzt, die durch ein Platin-Platinrhodiumelement gemessen wurde. Das Vakuum wurde durch eine Quecksilberwasserluftpumpe hervorgebracht und war fast 0 mm.

Schwefel	Sdp. 140°	
		Diff. 170°
Selen	„ 310°	
		„ 168°
Tellur	„ 478°	

Die Messungen werden durch ein geeignetes Quecksilberthermometer und mit Benutzung der Bunsenflamme kontrolliert. Die Siedetemperatur des Schwefels ist abhängig von der Höhe des darüber befindlichen Dampfes.

Höhe der Dampfsäule . . .	40 mm	Sdp. 136 bis 138°
„ „ „ . . .	150 „	„ 151 „ 152°

M.

Alexander Smith und Willis B. Holmes. Über den amorphen Schwefel. I. Der Einfluß des amorphen Schwefels auf den Gefrierpunkt des flüssigen Schwefels[3]). — Die Existenzgebiete der kristallisierten Schwefelmodifikationen und auch der flüssigen Form sind durch ganz bestimmte Umwandlungstemperaturen voneinander geschieden. Der amorphe Schwefel hingegen wird aus dem flüssigen gebildet und zwar hängen die Mengen derselben sowohl von der Temperatur ab als auch von der Zeit, insofern, als die Mengen einem konstanten Werte zustreben. Zwischen flüssigem und amorphem Schwefel scheint also ein Gleichgewicht zu bestehen, das von der Temperatur abhängig ist. Daß sich der amorphe und der flüssige Schwefel wie zwei verschiedene

---

[1]) Ber. **35**, 2655. — [2]) Ber. **36**, 4344—4350. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 469—480; Decennial Publications der Universität Chicago **9**, 55—64. Separat-Abzug.

chemische Individuen verhalten, geht auch aus der Gefrierpunktserniedrigung des reinen flüssigen Schwefels hervor. Während der reine monokline Schwefel bei 119,25° schmilzt, sinkt dieser Schmelzpunkt proportional dem Gehalte an amorphen S, der durch Erhitzen auf bestimmte Temperatur gebildet und als Rückstand bei der Extraktion durch CS_2 bestimmt wurde. Durch die Gefrierpunktserniedrigung, welche der amorphe S in dem flüssigen bewirkt, war es möglich, das Mol. Gew. der ersteren zu bestimmen, und zwar ergab es sich zu 7,75, so daß also die Molekulargröße des amorphen Schwefels S_8 ist. *M.*

Gerhard Preuner. Die Isotherme der Schwefeldissoziation bei 448° [1]). — Aus der Gasdichte des Schwefels bei 448° und Atmosphärendruck berechnet sich die Molekulargröße S_8. Dieselbe sinkt bei 900° auf S_2, und es sollte entschieden werden, ob der Übergang von S_8 in S_2 ein direkter ist, oder ob Zwischenstufen von S_6 und S_4 auftreten. Zu diesem Zwecke wurde die Dichte des gasförmigen Schwefels bei konstanter Temperatur, 448°, und wechselnden Drucken bestimmt. Während die Gasdichte sich von 200 mm an aufwärts einem Punkte dicht unter S_8 hin bewegt, nimmt sie von diesem Drucke an abwärts rapide ab und erreicht bei 14 mm den Wert S_4. Mit dieser Dissoziationsisotherme ist ein direkter Zerfall von S_8 in S_2 nicht in Einklang zu bringen. Nimmt man jedoch die Mol. S_8, S_6, S_4, S_2 nebeneinander an, so kann man unter bestimmten Annahmen den Gesamtdruck der vier Molekülgattungen für jeden Druck berechnen und die Resultate stimmen mit den beobachteten Werten annähernd überein. Ferner werden die Partialdrucke der vier Gattungen berechnet. Durch die Versuche von Biltz und Preuner darf also im Schwefeldampfe das Vorhandensein von S_8-, S_6-, S_4- und S_2-Mol. als erwiesen betrachtet werden. *M.*

Julius Meyer. Studien über Schwefel und Selen und über einige Verbindungen dieser Elemente [2]). — I. *Die Löslichkeitsverhältnisse des rhombischen und des monoklinen Schwefels.* Aus den Versuchen, welche mit beiden Modifikationen in Benzol, Chloroform und Äther angestellt wurden, geht hervor, daß der monokline Schwefel unterhalb des Umwandlungspunktes der löslichere ist, daß ferner das Verhältnis der Löslichkeiten beider Modifikationen bei konstanter Temperatur konstant und unabhängig vom Lösungsmittel ist. Ferner ergab sich annähernde Übereinstimmung des natürlichen Logarithmus des Quotienten der Löslichkeiten mit dem aus der Umwandlungswärme berechneten Werte. Das Verhalten der gelösten Schwefelmodifikationen dient als Bestätigung der Richtigkeit der Beziehungen, welche auf thermodynamischem Wege zwischen Umwandlungswärme und Löslichkeit abgeleitet worden waren. — II. *Über die Oxydation und Reduktion der schwefligen Säure.* Die schweflige Säure wird durch die meisten Oxydationsmittel direkt zu H_2SO_4 oxydiert. Bei Einwirkung der Superoxyde des Mn, Co, Ru bildet sich jedoch Dithionsäure, was durch Auftreten der betreffenden Sesquioxyde erklärt wird. Analog der Reaktion $Fe_2(SO_3)_3 = FeSO_3 + FeS_2O_6$ haben wir hier $2\,MnO_2 + 4\,H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + H_2SO_4 + H_2O$ und dann $Mn_2(SO_3)_3 = MnSO_3 + MnS_2O_6$. Die Bildung der Dithionsäure

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 44, 733—753. — [2]) Habilitationsschrift, Breslau 1903.

ist also eine indirekte und erfolgt nur durch Sesquioxyde, welche keine Superoxyde sind, aber dennoch in die Oxydform MO übergehen können. Die Dithionsäure ist zweibasisch. Ebenso ist die hydroschweflige Säure $H_2S_2O_4$ zweibasisch, welche aus der schwefligen Säure durch Reduktion entsteht. Vgl. S. 336. — III. *Die Phosphorselenverbindungen.* Die angeblichen chemischen Verbindungen P_4Se und P_2Se sind nur Lösungen der beiden Elemente ineinander. Als chemische Individuen müssen jedoch P_4Se_3 und P_2Se_5 und wahrscheinlich auch P_2Se_3 betrachtet werden. — IV. *Das Atomgewicht des Selens.* Aus sehr sorgfältig gereinigtem Silberselenit wurde das Silber durch Elektrolyse abgeschieden und gewogen. Als Mittelwert von fünf Versuchen ergab sich Se = 79,2. *M.*

S. Popow. Kryoskopische Untersuchuugen über die verschiedenen Modifikationen des Schwefels [1]. — Untersucht wurde das Verhalten des amorphen, oktoëdrischen und prismatischen Schwefels in Dimethylanilin und Bzllsgg. Bei Vergrößerung der Konz. tritt auch Vergrößerung des Mol. Gew. ein, die normale Zahl S_8 wird erst bei einer Konz. von 0,5 Proz. Schwefel in beiden Lösungsmitteln erreicht. Im allgemeinen zeigt es sich, daß die verschiedenen Modifikationen sich gleich verhalten und die assoziierenden Eigenschaften beider Lösungsmittel die gleichen sind. *Kpn.*

G. Timofeew. Zur Frage des Molekulargewichtes des Schwefels in Lösung [2]. — Die Versuche wurden mit oktoëdrischem Schwefel nach der Siedepunktsmethode ausgeführt. In Chlflsg. wurde S_6, in CS_2-Lsg. S_8 und in Bzllsg. verschiedene Werte von S_5 bis S_{10} erhalten. *Kpn.*

R. Forbes Carpenter und S. E. Linder. Studien über die Claussche Reaktion [3]. — Der erste Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit den Wärmevorgängen, welche bei dem Clausschen Schwefelregenerierungsverfahren auftreten. Sind die zur Verbrennung kommenden Gase sehr arm an H_2S, so reicht die Verbrennungswärme nicht aus, den entstandenen Schwefel aus dem Reaktionsturm in den Kondensationsturm hinüber zu destillieren. Daher gibt er zuweilen im Reaktionsturm zu Störungen Anlaß. Bei Gegenwart von Stickstoff ist die Abkühlung nicht so groß wie bei anwesendem Kohlendioxyd, dessen spez. Wärme mit steigender Temperatur stark ansteigt. Daher wird eine Störung durch festen Schwefel im Reaktionsturm seltener bei der Regenerierung der Leblancsodarückstände eintreten, als bei der Aufarbeitung der Ammoniakwässer von Gasfabriken. Die Vff. haben nun die thermischen Verhältnisse beim Clausprozeß für mehrere Gasmischungen berechnet und in einem Falle mit der Praxis verglichen. Es ergibt sich, daß die Temperatur der Reaktion außerordentlich schwanken kann. Um die oben erwähnten Störungen zu beseitigen, heizt man bei H_2S-armen und CO_2-reichen Gasen die Reaktionstürme von außen durch heiße Abgase. Die Reaktion $H_2S + O = H_2O + S$ geht nicht vollständig vor sich, denn die Abgase enthalten stets etwas H_2S und SO_2. Vielleicht rührt dies von einer Umkehrung der Reaktion $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$ her. Im zweiten Teil der Abhandlung wird über Versuche berichtet, als Kontaktmaterial an Stelle von Eisenoxyd Mangan-

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 642—643. — [2] Daselbst, S. 644—646. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 22, 457—465.

oxyde zu benutzen. Merkwürdigerweise wandelt sich das als Kontaktsubstanz verwendete Eisen allmählich in Pyrit um, der pyrophorische Eigenschaften hat. Man kann ihn nicht durch natürlichen Pyrit ersetzen. Immerhin wirkt dieser Katalysator nur bei nicht zu H_2S-armen Gasen. Ist der Gehalt an H_2S jedoch gering, so muß man einen energischer wirkenden Katalysator anwenden und man hat versucht, den oberen Teil der Reaktionstürme mit Weldonschlamm zu beschicken. Nach dreijährigem Gebrauch bestand der vorher unlösliche Teil dieses Weldonschlammes aus Mangano- und Calciumsulfat. Von dem eintretenden Schwefelwasserstoff waren ungefähr 75 Proz. zu S und SO_2 oxydiert worden. *M.*

Henri Moissan. Über die Entflammungstemperatur und langsame Verbrennung des Schwefels in Sauerstoff und Luft [1]). — Es wird die Untersuchung, nach welcher sich die drei Kohlenstoffmodifikationen schon bei ziemlich niedriger Temperatur in Sauerstoff entzünden, auch auf den Schwefel ausgedehnt. Mittels einer Vorrichtung, welche das entstandene SO_2 sofort beseitigte, wurde der Entflammungspunkt des Schwefels in reinem Sauerstoff 282° gefunden. In Luft entzündet er sich bei 363°. Durch anwesendes Schwefeldioxyd wird die Entflammungstemperatur beträchtlich heraufgedrückt. Die Reaktion zwischen S und O tritt schon unterhalb der Entzündungstemperatur ein. Schwefel, welcher 12 Std. lang in Sauerstoff auf 100° erhitzt worden war, liefert schon eine beträchtliche Menge SO_2, das durch Abkühlen zum Erstarren gebracht wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennen alle Schwefelmodifikationen langsam, so daß bei einer Temperatur zwischen 16° und 26° nach drei Monaten Schwefeldioxyd nachgewiesen werden konnte. *M.*

R. v. Haßlinger. Über das Vorkommen von Eisen im Schwefel [2]). — Alle Schwefelsorten, selbst die durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigten, scheiden beim Kochen einen schwarzen Körper aus, welcher nur aus Kohlenstoff und Eisen besteht. Dieser Körper ist in Schwefel selbst und in allen für Schwefel bekannten Lösungsmitteln vollständig unlöslich. Er ist mit den als „schwarzer Schwefel" bezeichneten Produkten, insbesondere mit dem als das färbende Prinzip des Ultramarins erkannten, nicht identisch. Der schwarze Körper läßt sich als Zersetzungsprodukt einer im Schwefel vorkommenden, noch nicht näher bestimmten flüchtigen Eisenverbindung betrachten. Diese flüchtige Eisenverbindung kann man durch Destillation von reinem Schwefel mit Eisen und Kohlenwasserstoffen (Paraffin, Asphalt) gewinnen. Absolut eisenfreien Schwefel erhält man durch vorsichtige Oxydation von Schwefelwasserstoff. *M.*

H. Fresenius und P. Beck. Zur Untersuchung des Schwefels, insbesondere des Weinbergschwefels [3]). — In erster Linie wird die Bestimmung des *Feinheitsgrades von Schwefel* nach Chancel einer Prüfung unterzogen. Es ist erforderlich, daß die Apparate zur Bestimmung der Feinheit, die *Sulfurimeter* oder *Sulfinimeter*, überall gleiche Dimensionen besitzen, weil Länge und Weite von wesentlichem Einfluß auf die Resultate sind. Ferner ist der Äther von Einfluß, so daß man stets die-

---

[1]) Compt. rend. **137**, 547—553. — [2]) Monatsh. Chem. **24**, 729—736. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 21—33.

selbe Äthersorte, am besten über metall. Na destilliert, in Anwendung bringt. Das Sulfurimeter muß sofort nach dem Durchschütteln in ein Stativ gespannt und frei in einen Thermostaten gehängt werden. Durch die geringste Erschütterung sinkt der Schwefel in sich zusammen, so daß also auch diese Fehlerquelle vermieden werden muß. Um eine Übereinstimmung der Analysen zu erreichen, wird empfohlen, daß die Bestimmung der Feinheit vom Weinbergschwefel nach Graden Chancel nur mit dem von J. Greiner in München verfertigten Sulfurimeter unter Verwendung von wasser- und alkoholfreiem Äther bei einer Versuchstemperatur von 17,5° C erfolge. Asche und organische (bituminöse) Stoffe wurden durch Verdampfen von 10 g Substanz bei 200° bestimmt. Nach Glühen bis zur Gewichtskonstanz ergab sich die organische Substanz als Differenz. Da in den Weinbergen gemahlener Schwefel vorgezogen wird, so kann die *Löslichkeitsbestimmung* einen etwaigen Zusatz der unlöslichen Schwefelblumen erkennen lassen. Zur Bestimmung der Löslichkeit in NaOH wurde eine solche vom spez. Gew. 1,2 benutzt. Das Trocknen des S darf nur kurze Zeit und nicht über 70° geschehen. *M.*

Julius Petersen. Quantitative Bestimmung des Schwefels durch Wasserstoffsuperoxyd [1]). — Wasserstoffsuperoxyd ist ein vortreffliches Oxydationsmittel, welches Sulfide und Thiosulfat in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydiert. Diese Reaktion wird zur *Bestimmung des Schwefels im Schießpulver* benutzt. Es werden 0,5 bis 0,8 g Schießpulver 20 Minuten lang mit 40 ccm einer 2 %igen NaOH-Lsg. gekocht und nachdem sie etwas abgekühlt sind, mit 50 ccm reinen 3 %igen Wasserstoffsuperoxyds zum Sieden erhitzt. Nach dem Aufkochen mit einem Überschuß von HCl wird abfiltriert, zur Vertreibung der HNO_3 eingedampft und mit $BaCl_2$ gefällt. Auch organische Substanzen lassen sich auf analoge Weise auf Schwefel analysieren. Man löst sie in H_2O oder Alkohol auf, setzt dann 10 ccm 8%iger NaOH-Lsg. und 50 ccm 3 %igen Wasserstoffsuperoxyds zu und erwärmt dann auf dem Wasserbade. Nach Zusatz von HCl wird dann durch $BaCl_2$ gefällt. Auf diese Weise wurden Sulfoharnstoff, Allylsulfoharnstoff, Thiocarbanilid, Kaliumxanthogenat, Dixanthogen, CS_2, Rhodankalium, Phenylsenföl, Isopersulfocyansäure bestimmt, während bei Thiophen, Thiophenol, Allylrhodanid die Methode unbrauchbar war. Der S des Schießpulvers kann auch bestimmt werden, wenn man 0,5 bis 0,8 g Substanz mit 4 g krist. Na_2SO_3 auskocht, mit überschüssigem $Sr(NO_3)_2$ das Sufit fällt, nach mehreren Stunden abfiltriert, mit 300 ccm kaltem Ws. auswäscht und das Strontiumthiosulfat gegen $^1/_{10}$ n Jod titriert. Wegen der Löslichkeit des Strontiumsulfits wird eine Correctur von 0,8 ccm Jodlösung angebracht. *M.*

Fritz von Konek. Schwefelbestimmungsverfahren: „Rapid", eine neue expedite und einfache quantitative Methode zur Ermittelung des Schwefelgehaltes in Kohlen, Erdölen, Bitumen und ähnlichen Körpern, sowie in organischen Verbindungen überhaupt [2]). — Vf. schließt seine *Schwefelbestimmung* an die Parrsche Bestimmung des

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 406—417. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 516—520.

Heizeffektes der oben genannten Substanzen an. Der zu untersuchende Körper wird in einer calorimetrischen Bombe mit Na_2O_2 verbrannt, dann herausgespült, angesäuert, filtriert und mit $BaCl_2$ in der Siedehitze gefällt. Die gesamten Operationen sind in 10 bis 20 Min. auszuführen, und deshalb soll das Verfahren das Epitheton „*Rapid*" tragen! Die mit Kohle ausgeführten Versuche ergaben fast dieselben Resultate wie die auf anderem Wege bestimmten. Für halogenhaltige organische Substanzen läßt sich die Rapidmethode nicht gut anwenden, weil bei der Verbrennung in nicht unbeträchtlicher Menge Halogenoxysäuren entstehen. *M.*

H. Schillbach. Abänderungsvorschlag für das Koneksche „Rapid"-Schwefelbestimmungsverfahren. — „Selbsttätige" Reduktion von Metallsalzen mittels Superoxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle und Kohle [1]). — Vf. will das Konek sche Verfahren dadurch vereinfachen, daß er organische Substanzen, welche keine mineralischen Verunreinigungen enthalten, also z. B. gereinigtes Asphalt und Bitumen, mit einem Überschuß von Baryumsuperoxyd verbrennt, wodurch ein Gemenge von Baryumsulfat, Baryumcarbonat und Baryumoxyd entsteht. Beim Behandeln mit Salzsäure bleibt dann nur das Sulfat zurück. Bringt man in ein Graphittiegelchen ein feingepulvertes Gemisch von Baryumsuperoxyd, Holzkohle und Kupferchlorür, so brennt dasselbe nach dem Entzünden durch ein Streichholz „selbsttätig" ab und hinterläßt metall. Kupfer: $BaO_2 + C + 2\,CuCl = BaCl_2 + CO_2 + 2\,Cu$. Besonders geeignet sind die Metallchloride und Fluoride. Statt Holzkohle kann man auch Calciumcarbid verwenden: $2\,BaO_2 + CaC_2 + 6\,CuCl = 2\,BaCl_2 + 6\,Cu$. *M.*

F. Garrigou. Über die Natur des schwefligen Prinzips, welches das Wasser der Quelle Bayen in Bagnières-de-Luchon enthält [2]). — Das Thermalwasser der Quelle Bayen enthält 0,031 g Schwefel in der heißesten und schwefelreichsten Quelle von 66°. Es wird der Gang der Analyse gegeben und gezeigt, daß dieser Schwefel zum Teil als H_2S, als Sulfhydrat und als Monosulfür vorkommt. *M.*

J. E. Abelous und H. Ribaut. Über Schwefelwasserstoffbildung aus Extrakten von Organen und Eiweißstoffen im allgemeinen [3]). — Wenn man den Extrakt verschiedener Organe mit Schwefel zusammenbringt, so entwickelt sich H_2S. Die Vff. zeigen, daß die Bildung des Schwefelwasserstoffs in An- oder Abwesenheit freien Schwefels nicht als eine Erscheinung von diastatischer Natur aufgefaßt werden darf. Die eiweißartigen Substanzen besitzen ferner in verschiedenem Grade die Fähigkeit, allein oder gemischt mit Schwefel beim Erhitzen Schwefelwasserstoff zu entwickeln. *M.*

J. E. Abelous und H. Ribaut. Einfluß der Temperatur auf die Schwefelwasserstoffbildung aus Eiweißstoffen, Extrakten von tierischen Organen und von Bierhefe in Gegenwart von Schwefel [4]). — Die Eigenschaft verschiedener eiweißartiger Stoffe, mit Schwefel H_2S zu entwickeln, ist von der Temperatur abhängig. Es ergab sich, daß bei Mischungen von Eiweißlösungen, Leber- und Bierhefeextrakt mit

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 1080—1081. — [2]) Compt. rend. 136, 968—969. — [3]) Daselbst 137, 95—96. — [4]) Daselbst, S. 268—270.

Schwefel, welche auf 45°, 61 bis 62°, 80°, 95°, 125° erhitzt werden, mit steigender Temperatur auch wachsende Mengen von H_2S entstehen. Der Prozeß scheint also nicht diastatischer Natur zu sein, so daß also die Annahme eines Fermentes Philothion oder einer Hydrogenase hinfällig ist. *M.*

Emm. Pozzi-Escot. Über die Bildung von Schwefelwasserstoff aus organischen Extrakten und Eiweißstoffen im allgemeinen [1]). — Die Eigenschaft des Hefeextraktes, mit Chloroform und Schwefelblumen bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff zu entwickeln, wird durch vorhergehendes, drei Minuten langes Kochen des Extraktes zerstört. Auch bei Abwesenheit von Schwefel wird kein H_2S gebildet. Derselbe tritt jedoch beim Aufkochen von wässerigem Hefeextrakt mit Schwefel ein und hört beim Erkalten wieder auf. Ferner wird durch eintretendes Natriumbisulfit nach einiger Zeit H_2S entwickelt. Die Erscheinungen werden als solche diastatischer Natur betrachtet. *M.*

Ernst Burschel. Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel. [D. R.-P. Nr. 144004] [2]). — Das von Ammoniak befreite Gas wird mit einer Lösung gewaschen, die Kupfer- und Eisensalze in Oxydform enthält. Auf das zunächst gebildete Schwefelkupfer wirkt das Eisenoxydsalz in der Weise, daß sich unter Schwefelabscheidung lösliches Kupfersalz und Eisenoxydulsalz bildet. *Op.*

Charles N. Lowe Shaw. Verfahren der Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen. [D. R.-P. Nr. 139715] [3]). — Zur vollkommenen Abscheidung des Schwefels aus Erzen (wie Schwefelantimon und Arsenerzen) wird das gepulverte Erz mit Schwefelnatrium oder Natriumcarbonat und -hydroxyd, die in Gegenwart von Kohle und einem Schwefelmetall Schwefelnatrium bilden, und mit einem Überschuß gepulverter Kohle gemischt. Die Mischung wird einer Hitze von weit über 200° C — etwa beginnender Rotglut — von 400 bis 450° ausgesetzt und darin eine kurze Zeit, je nach den Umständen 5 bis 30 Minuten, erhalten. Darauf setzt man die Masse der Luft aus, wodurch sie in Rotglut gerät und Kohle und Schwefel abbrennen, so daß Fe_2O_3 und Na_2SO_4 zurückbleiben. Die Kohle beeinflußt die Reaktion günstig. Erstens hält sie die Masse offen und dann vollzieht sich die Rk. $3\,FeS_2 + C + Na_2S = CS_2 + 3\,FeS + Na_2S_2$, die die Abscheidung des Schwefels beschleunigt. Überdies verhindert der Überschuß an Kohle die Bildung von Polysulfiden, indem etwa entstehende Polysulfide zersetzt werden. $Na_2S_5 + 2\,C = Na_2S + 2\,CS_2$. Der starke Kohlezuschlag, sowie die Erhitzung der Mischung weit über 200° bewirken auch, daß etwa sich bildendes FeS sofort in Fe_2O_3 verwandelt werden. *Op.*

Siemens und Halske. Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Erzen, welche die Schwermetalle Eisen, Nickel, Kupfer, Silber als Schwefel- und Arsenverbindungen, die Leichtmetalle Magnesium, Aluminium und Alkalimetalle in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten. [D. R.-P. Nr. 138261 (Zusatz zu Nr. 130298)] [4]). — Zur trockenen Sulfatisierung von Erzen, welche die Schwermetalle

---

[1]) Compt. rend. **137**, 495—496. — [2]) Patentbl. **24**, 1637. — [3]) Daselbst, S. 561. — [4]) Daselbst, S. 359.

Eisen, Nickel, Kupfer, Silber als Schwefel- und Arsenverbindungen, die Leichtmetalle Magnesium, Aluminium und Alkalimetalle in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten, werden dieselben je nach ihrer Beschaffenheit auf 500 bis 1000° erhitzt und dann ein erwärmtes, gegebenenfalls getrocknetes Gemisch von schwefliger Säure und Luft darüber geleitet. Es kann auch außer der schwefligen Säure oder an Stelle derselben Schwefelsäureanhydrid verwendet werden, zum Zweck, die Umsetzung zu beschleunigen, besonders in dem Falle der Abwesenheit genügender Mengen von wirksamem Metalloxyd. *Op.*

K. A. Hofmann und F. Höchtlen. Kristallisierte Polysulfide von Schwermetallen [1]). — Das bereits früher mehrfach beschriebene *Kupferammoniumpolysulfid* (rote, glänzende Prismen von paralleler Auslöschung, pleochroitisch) hat nicht die Zus. $2\,CuS_3 + (NH_4)_2S$, sondern CuS_4NH_4. Es ist das Cuproammoniumsalz des Vierfachschwefelwasserstoffs H_2S_4. — Beim Eintragen von Platinchloridlösung in eine mit S gesättigte 25 %ige Lsg. von Ammonsulfid entsteht eine purpurrote Fl., aus der sich bei 5° rote, rhombische Pyramiden der Formel $PtS_{15}(NH_4)_2 . 2\,H_2O$ absetzten; das Salz ist in trockenem Zustande sehr beständig, l. in A., unl. in Ä. — Aus Goldchlorid und Ammonpolysulfid erhält man gelbe Prismen der wahrscheinlichen Zus. AuS_3NH_4. Alle diese Salze zeigen auswählende Lichtabsorption, sind also im Gegensatz zu den einfachen Schwermetallsulfiden durchsichtig. — Aus TlCl und Ammonpolysulfid erhält man schwarze, glänzende, undurchsichtige, kurzprismatische Kristalle der Zus. Tl_2S_5. Unl. in A. Die Verb. ist das Thallosalz des Fünffachschwefelwasserstoffs. *Kpl.*

Martin Battegay. Volumetrische Bestimmung des Natriumsulfids [2]). — Bei dieser Methode wird die Schwefelnatriumlsg. unter Zusatz von Phenolphtaleïn so lange mit Essigsäure versetzt, bis die rote Färbung verschwindet. Man läßt dann Zinksulfatlsg. von bekanntem Gehalt zufließen, bis alles Natriumsulfid in unl. ZnS umgesetzt ist, was man durch Tüpfelreaktion mittels $CdSO_4$ auf einem weißen, dicken Löschpapier erkennen kann. Die Resultate stimmen mit denen, die man mit der Jodmethode erhält, überein. Eine ähnliche Methode, d. h. Titration mit ammoniakalischer Zinknitratlsg., ist auch in Lunges Handbuch der Sodaindustrie u. s. w. erwähnt. *Tr.*

W. Biltz. Beitrag zur quantitativen Trennung von Sulfid und Haloid [3]). — Die Lösung, welche die Salze als Sulfide und Haloide enthält, wird durch Silbernitrat gefällt. Durch schwaches Ansäuern mit HNO_3 und Umschwenken setzt sich der Niederschlag rasch ab und kann gut abfiltriert werden. Nachdem das überschüssige Silbernitrat ausgewaschen ist, wird der Niederschlag mit einer kalten, schwach ammoniakalischen 50 %igen Thiosulfatlösung in ein Becherglas gespritzt und kurze Zeit mit dieser Lsg. in Berührung gelassen. Dadurch geht nur das Halogensilber in Lsg., während das Silbersulfid rein zurückbleibt. Man filtriert nun von dem Ag_2S ab, wäscht mit kalter und heißer Thiosulfatlösung aus und fällt das Filtrat mit überschüssigem $(NH_4)_2S$. Die beiden Silbersulfidmengen werden auf dem Filter zur Beseitigung

---

[1]) Ber. **36**, 3090—3092. — [2]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chem. **2**, 349—350. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 159—163.

der Thiosulfatlösung mit heißem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Silbersulfid kann, wie üblich, nach der Reduktion im H-Strome als met. Ag zur Wägung gebracht werden, wobei der Reduktion auch eine Röstung im Sauerstoffstrome vorhergehen kann. Die Trennungen wurden mit allen drei Halogenen ausgeführt. *M.*

Walther Feld. Zur quantitativen Bestimmung von Sulfid und Haloid nebeneinander [1]). — Vf. schlägt hierzu vor, wenn andere S-Verbb. nicht vorhanden sind, den H_2S mit $MgSO_4$ (frei von Haloid) im CO_2-Strome abzudestillieren und den H_2S in Jodlsg. von bekanntem Gehalte aufzufangen. In der von H_2S befreiten Lsg. fällt man dann in bekannter Weise das Halogen. Man kann auch mit Ag-Lsg. Sulfid und Haloid zusammen ausfällen, auf ein·best. Vol. auffüllen und den Ag-Überschuß titrimetrisch bestimmen. Alsdann wird der Niederschlag im CO_2-Strome mit HCl und Al destilliert und der entweichende H_2S in Jodlsg. aufgefangen. Da neben Sulfid häufig Polysulfid und auch Thiosulfat in Lsg. vorkommt, so wird man neben Halogen auch auf diese Rücksicht zu nehmen haben. Den Gesamtgehalt des S findet man, wenn man im CO_2-Strome mit HCl und Al destilliert und H_2S in Jodlsg. sammelt. Um das Haloid zu ermitteln, wird eine besondere Substanzmenge mit HgO gekocht, wobei HgS ausfällt. Alkalische Fll. werden vorher mit $MgSO_4$ versetzt, saure Lsgg. mit MgO neutralisiert. Nach dem Ausfällen des HgS bestimmt man im Filtrat Halogen als Halogensilber. NH_3 muß eventuell vor der Behandlung mit HgO entfernt werden. *Tr.*

Otto Ruff und Georg Fischer. Über die Chloride des Schwefels, insbesondere das sogenannte Schwefeldichlorid [2]). — Die Tatsache, daß man aus dem sog. *„Dichlorid“* des Schwefels SCl_2 keine Doppelverbindungen herstellen kann, sondern stets Tetrachloridverbindungen erhält, läßt die Existenz dieser Chlorschwefelverbindung fraglich erscheinen. Eine Molekulargewichtsbestimmung des Dichlorids erwies sich als nicht ausführbar. Deshalb wurde die Zusammensetzung der Dämpfe untersucht, welche ein Chlorschwefelgemisch von der Zusammensetzung SCl_2 bei verschiedenen Temperaturen aussendet. War das Chlorschwefelgemisch eine chemische Verbindung, so mußte die Zusammensetzung der Dämpfe eine konstante sein. Neben diesem Chlorschwefelgemisch wurden auch andere mit 50 bis 95 Proz. Chlor untersucht, die durch Vereinigung von S_2Cl_2 mit flüssigem Chlor in geschlossenen Röhren dargestellt wurden. Durch die Gemische wurde ein CO_2-Strom geleitet, welcher dieselbe Temperatur wie der Chlorschwefel besaß und die mitgeführten Dämpfe in Vorlagen abgab. Nach gewisser Zeit wurde dann die Zusammensetzung des Dampfes festgestellt und mit der ursprünglichen des Gemisches verglichen. Es zeigten sich stets Unterschiede, so daß also SCl_2 nicht mehr als chemische Verbindung zu betrachten ist. Dasselbe Resultat ergibt sich auch aus den Gefrierpunktskurven der Chlorschwefelgemische von 51,5 bis 92,5 Proz. Chlorgehalt. *M.*

Otto Ruff und Georg Winterfeld. Über die Bromide des Schwefels [3]). — Von den Verbindungen zwischen Schwefel und Brom

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 708—711. — [2]) Ber. **36**, 418—433. — [3]) Daselbst, S. 2437—2446.

war bisher mit Sicherheit nur das Schwefelbromür S_2Br_2 bekannt, während die Existenz eines *Tetrabromids* vermutet wurde. Es wurde zuerst reines Schwefelbromür durch Erwärmen von 24 g reinem S mit 19 ccm reinem Brom, das vor dem Zuschmelzen der Schließröhre sich in einem Gläschen befand, im Wasserbadschießofen dargestellt. Smp. — 46°. D^{20} 2,6355. $Sdp._{0,22}$ 57 bis 58°, $Sdp._{0,18}$ 54°, $Sdp._{0,145}$ 52,5°. Das Absorptionsspektrum der granatroten Flüssigkeit zeigt ein Band zwischen 652 und 782. Der Brechungsexponent ist $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha} = 2,6268$ für $\alpha = 1^0 20'$ und $n = 1,620\,98$. Die Smpp. der Brom-Schwefelbromürgemische fallen ganz linear bis 80 Proz. Br, worauf regelmäßiges Steigen eintritt. Das eutektische Gemisch erstarrt bei — 52°. Es liegen also hier keine Anhaltspunkte für die Existenz anderer Schwefelbromide vor. Die DD. der Brom-Schwefelbromürgemische steigen linear mit dem Bromgehalte an, desgleichen die Dampfdrucke, so daß also ein Tetrabromid nicht existiert. Demnach gibt es nur folgende Halogenschwefelverbindungen: SFl_6, SCl_4, S_2Cl_2, S_2Br_2. *M.*

R. Boulouch. Über die Gemische von Jod und Schwefel [1]). — Schmelzpunkte der Gemische geben Kurven, die zu dem Schlusse führen, daß beim Zusammenschmelzen weder bestimmte Verbindungen noch feste Lsgg. entstehen. Die eine Substanz erniedrigt den Schmelzpunkt der anderen. Das eutektische Gemisch enthält 54,3 Proz. Schwefel und schmilzt bei 65,5°. Vgl. auch Strömholm, dieser JB., S. 245. *Bdl.*

Julius Meyer. Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure [2]). — Die Frage nach der *Zusammensetzung der Hydrosulfite* wird dahin entschieden, daß ihnen die zuerst von Bernthsen [3]) aufgestellte Formel $H_2S_2O_4$ zukommt, und zwar geht dies erstens aus der Analyse des reinen Na-Salzes hervor, zweitens aus dem Verhältnis der Sauerstoffmengen, welche die Hydrosulfite einmal bis zur Bildung von Sulfit, und dann bis zur Bildung von Sulfat aus einer ammoniak. $CuSO_4$-Lsg. aufnehmen. Dieser Vorgang verläuft folgendermaßen: 1. $Na_2S_2O_4 + O = Na_2S_2O_5$, 2. $Na_2S_2O_5 + O_2 + H_2O = 2\,NaHSO_4$. Die aufgenommenen Sauerstoffmengen verhalten sich tatsächlich wie 1 : 2, während nach der alten Hydrosulfitformel das Verhältnis 1 : 1 bestehen sollte. Molekulargewichtsbestimmungen sprechen ebenfalls für die Formel $Na_2S_2O_4$. Die hydroschwefligsauren Salze wirken stark reduzierend, so daß aus einer sauren Nitritlösung Stickoxydul entweicht. Kupferoxydsalze werden meist zu Oxydulsalzen reduziert, wobei eine Gelbfärbung auftritt, die jedoch nicht von Cu_2H_2, sondern von freier hydroschwefliger Säure herrührt. Läßt man $Na_2S_2O_4$ auf sehr verdünnte Cu-, Ag-, Bi-, Hg-, Se-Salzlösungen einwirken, so erhält man colloidale Lsgg. dieser Metalle. Läßt man Luft auf Hydrosulfit einwirken, so nimmt 1 Mol. Salz 1 Mol. Sauerstoff auf unter Bildung von Sulfit und Sulfat. $H_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = H_2SO_3 + H_2SO_4$, nebenbei tritt jedoch auch noch die Reaktion $2\,H_2S_2O_4 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,H_2SO_3$ auf. In der Wärme zersetzen sich die Hydrosulfite unter Bildung von Thiosulfat und Sulfit. Vgl. auch diesen JB., S. 328—329. *M.*

---

[1]) Compt. rend. **136**, 1577—1578. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 43—61. — [3]) Ann. Chem. **208**, 142; **211**, 285.

M. H. Moissan. Synthese der Alkali- und Erdalkalihydrosulfite [1]). — Die *Bildung von Hydrosulfiten* ist ganz analog derjenigen von Formiaten aus Kohlendioxyd und Kaliumwasserstoff. Bei — 74° reagieren jedoch Kaliumwasserstoff und flüssiges Schwefeldioxyd nur wenig aufeinander, während bei — 40° eine heftige Explosion stattfindet. Am besten leitet man bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Schwefeldioxyd über Kaliumwasserstoff. Die Reaktion verläuft dann nach der Gleichung: $2\,SO_2 + 2\,KH = K_2S_2O_4 + H_2$. Mit dieser Bernthsenschen Formel stimmt die Analyse des Salzes sowohl als auch die Menge des entwickelten Wasserstoffs überein. Auf ganz entsprechende Weise wurden noch die *Na-, Li-, Ca- und Sr-Salze der hydroschwefligen Säure* dargestellt. Diese Salze sind sämtlich in H_2O löslich. *M.*

Peter Spence and Sons Ltd. Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten. [D. R.-P. Nr. 141452] [2]). — Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß, wenn schweflige Säure oder ein saures schwefligsaures Salz mit einem Salz des Titansesquioxyds, z. B. Titansesquichlorid, das stark reduzierende Eigenschaften besitzt, in wässeriger Lösung zusammengebracht wird, die Flüssigkeit infolge der Bildung von hydroschwefliger Säure sich sofort orange bis braun färbt; nach kurzer Zeit zerfällt aber letztere, indem sich Schwefel aus der Lösung ausscheidet und die orange bis braune Färbung verschwindet. Nach vorliegendem Verfahren wird zwecks sofortiger Umwandlung der entstandenen hydroschwefligen Säure in ein beständiges Salz sofort mit Alkali neutralisiert oder alkalisch gemacht, wobei unter Verwendung von Titansesquichlorid dieses durch Elektrolyse stets regeneriert wird. *Op.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zum Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten. [D. R.-P. Nr. 138093 und 138315] [3]). — Die leichte Zersetzlichkeit der Hydrosulfite wird nicht nur durch Oxydation verursacht, sondern auch dadurch, daß bei Luftabschluß durch innere Umlagerung leicht in für Reduktionszwecke wertlose Salze, zumal Thiosulfat und Pyrosulfit, entstehen. Zur Verhinderung dieses Übelstandes werden nach dem ersten Patent die ausgefällten oder ausgesalzenen Hydrosulfite nach dem Abpressen bzw. Absaugen direkt oder erst nach Verdrängung der Mutterlauge durch mit Wasser mischbare Flüssigkeiten, z. B. Alkohole, Ketone und event. Nachwaschung mit Äther u. s. w. entweder im Vakuum über Wasser entziehenden Mitteln von dem anhaftenden Wasser bzw. Waschmittel befreit sowie völlig wasserfrei gemacht und dann das Vakuum durch Eintreten von inerten, sauerstofffreien Gasen aufgehoben oder in feuchtem Zustande in einem Strom dieses trockenen, inerten Gases bis zum Verluste des Kristallwassers getrocknet. Nach dem zweiten Patent wird nach Verdrängung der Mutterlaugen das Salz mit wasserfreien Flüssigkeiten, wie Alkohol, Ketonen u. s. w. oder mit anderen mit ihnen mischbaren Flüssigkeiten benetzt gehalten, welche die Produkte der inneren Zersetzung, vor allem Thiosulfate, nicht merklich lösen, z. B. Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzin u. a. m. und event.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 10—16. — [2]) Patentbl. 24, 347. — [3]) Daselbst, S. 254.

zu einer Paste angeteigt. Wasser und Glycerin, welche Thiosulfat zu lösen vermögen, verhindern die innere Zersetzung nicht. *Op.*

O. Brunck. Über die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze [1]). — Vf. gibt zunächst eine genaue Beschreibung dieses von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachten Salzes, dessen Verhalten er gegen Salzlsgg. von Cu, Ag, Au, Zn, Cd und Hg studiert hat. Als $CuSO_4$ mit überschüssigem $Na_2S_2O_4$ versetzt wurde, entstand, entgegen den Angaben von Schützenberger, kein Cu-Hydrür. Die Rk. erfolgt vielmehr gemäß den Gleichungen: $CuSO_4 + Na_2S_2O_4 = Cu + Na_2SO_4 + 2SO_2$; $Cu + 2Na_2S_2O_4 = CuS + Na_2S_2O_5 + Na_2SO_3$. Analoge Verss. mit $CuCl_2$ gaben erst Cu_2Cl_2, dann Cu. Durch überschüssige $Na_2S_2O_4$-Lsg. wird aus einer ammoniakalischen Cu-Lsg. das Cu als Spiegel abgeschieden. Cu kann mit obigem Reagens quantitativ sowohl aus neutraler wie saurer Lsg. ausgefällt werden. Man kann so Cu in Ggw. von Fe, Zn, Ni und Co bestimmen. Das ausgefällte Cu kann man entweder nach der Ausfällung in Cu_2S überführen oder nach dem Lösen elektrolytisch abscheiden. $Na_2S_2O_4$ fällt aus Ag-Lsgg. S-haltiges, metallisches Ag, bei Au-Lsgg. erhält man neben red. Au blaue bzw. purpurrote Goldlsgg. von colloidalem Au. Eine neutrale Zn-Lsg. wird durch $Na_2S_2O_4$ nicht verändert, auch nicht beim Erwärmen, $ZnSO_4$ jedoch mit überschüssigem Na_2SO_4 gekocht, gibt ZnS. In nicht zu verd. Lsg. geben $CdSO_4$ und $Na_2S_2O_4$ einen weißen, krist. Körper, $2CdSO_4 . Na_2S_2O_4$, während in schwach saurer Lsg. CdS entsteht. Hg-Salze werden durch $Na_2S_2O_4$ in neutraler wie in saurer Lsg. zu Hg reduziert. *Tr.*

J. Aloy. Über die Bedingungen der Bildung und Beständigkeit der Thioschwefelsäure [2]). — In 95%ig. A. wird gut gewaschener, neutraler Schwefel suspendiert und dann mit Schwefeldioxyd gesättigt. Nach einigen Minuten kann man die entstandene unterschweflige Säure, $H_2S_2O_3$, nach Rose durch Silbernitrat nachweisen. Nach einer Stunde enthält 1 l von 20° ungefähr 1,8 g Säure. Die Beständigkeit der Säure wird durch andere Säuren herabgesetzt, durch A. und Neutralsalze aber erhöht. *M.*

Richard Willstätter. Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat [3]). — Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumthiosufat bildet sich nicht, wie Nabl angenommen hat, tetrathionsaures Natrium, sondern das *Trithionat* nach der Gleichung: $2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + H_2O$. Der Endpunkt der Rk. ist bei Zusatz von 2 Mol. Hydroperoxyd auf 1 Mol. Thiosulfat erreicht und daran zu erkennen, daß die angesäuerte Lsg. keinen S mehr ausscheidet. Zur Darstellung des trithionsauren Natriums werden 62 g $Na_2S_2O_3$ in 50 g H_2O auf 0 bis 10° abgekühlt und unter gutem Umrühren mit 52 ccm 30%ig. Hydroperoxyd tropfenweise versetzt. Durch starkes Abkühlen scheidet sich das gesamte Na_2SO_4 aus, während die Lsg. nach dem Konz. im Vakuum häufig 60 bis 70 Proz. der theoretischen Menge Natriumtrithionat liefert. Das Salz kristallisiert mit 3 Mol. H_2O und verwittert langsam. Mercurinitrat liefert

[1]) Ann. Chem. **237**, 240—250. — [2]) Compt. rend. **137**, 51—53. — [3]) Ber. **36**, 1831—1833.

mit dem Salze einen schmutzig grünlichbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz und dann beim Kochen weiß wird. *M.*

J. Mc. Crae u. W. E. Wilson. Über die Verteilung von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform[1]). — Wenn man eine Lsg. von SO_2 in H_2O mit Chloroform schüttelt, so geht eine bestimmte Menge schwefliger Säure in das Chloroform über, und zwar ist das Verhältnis der beiden Konzz., der Verteilungskoëffizient, abhängig von der ursprünglichen Konz. der SO_2 im H_2O. Der Verteilungskoëffizient wird gleich 1, wenn die Konzz. ungefähr gleich 0,6 Äquiv. pro Liter sind. Bei geringerer Konz. löst das W. mehr SO_2 als das Chloroform. Diese Erscheinung ist wohl so zu deuten, daß in Chloroform nur undissoziierte schweflige Säure gelöst ist. Da aber in wäss. Lsgg. die Dissoziation mit der Verd. steigt, so muß sich der Verteilungskoëffizient bei steigender Verd. zugunsten der wäss. Lsg. verschieben. Wird die Dissoziation durch Zusatz einer anderen Säure zurückgedrängt, so muß auch der Verteilungskoëffizient sinken, oder die Löslichkeit in Chloroform steigen, was auch beobachtet wurde. *M.*

P. Walden und M. Centnerszwer. Über Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen[2]). — Angeregt durch das abnorme Verhalten (Abweichungen von den osmotischen Gesetzen, intensive Färbungen) der Lsgg. einfacher Salze in flüssigem Schwefeldioxyd[3]) haben die Vff. untersucht, ob chemische Verbb. zwischen Salzen und SO_2 existenzfähig sind, und welche Zus. diese Verbb. haben. Gasförmiges SO_2 wird von verschiedenen Jodiden und Rhodaniden absorbiert, doch waren hierbei keine bestimmten Verbb. zu fassen. Besser war der Erfolg mit flüssiger SO_2, das sich mit KJ zu einer bei niederen Temp. auskristallisierenden Verb., $KJ.4SO_2$, vereinigt. Die Formel wurde nicht nur durch Analyse, sondern auch durch Gefrierpunktsbestimmungen an Lsgg. von KJ in SO_2 und durch Dampfdruckmessungen bestätigt. Die letzteren zeigten eindeutig, daß Verbb. mit geringerem Gehalt an SO_2 nicht existieren. Um die Verbb. mit höherem SO_2-Gehalt aufzufinden, wurde die vollständige Schmelzpunktskurve des Systems $xKJ + ySO_2$ aufgenommen. Reines SO_2 hat den Smp. $-72,7^0$; bei Zusatz von wenig KJ wird der Smp. bis zu einem „kryohydratischen" Punkte erniedrigt, wo zuerst die Verb. $KJ.14SO_2$ auftritt; durch weiteren KJ-Zusatz steigt der Gefrierpunkt bis zum Smp. von $KJ.14SO_2$ oberhalb $-23,4^0$, sinkt dann wieder etwas bis zu einem zweiten eutektischen Punkt und dann tritt als Bodenkörper $KJ.4SO_2$ auf bis zu seinem Smp. $+0,26^0$. $KJ.14SO_2$ ist ein hellgelbes Kristallpulver, $KJ.4SO_4$ bildet rote Würfel; ersteres war nicht rein zu isolieren. — Erwärmt man Lsgg. von etwa 1,5 Proz. bis etwa 24 Proz. KJ in SO_2 im geschlossenen Rohr, so treten — je nach der Konz. — zwischen etwa 78^0 und 87^0 zwei Schichten auf, deren eine beim weiteren Erwärmen unter Bildung gelber Würfel (KJ?) verschwindet. Lsgg. höherer und niederer Konz. scheiden sogleich festes Salz aus. Durch diese Bestimmungen ist das Gleichgewicht zwischen festem KJ und seinen Lsgg. in SO_2 festgelegt. In wäss. verd. Lsg. sind die komplexen Verbb. des SO_2 nach Messungen des Gefrier-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 11—15. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 432—468. — [3]) Ber. **32**, 2863; JB. f. 1899, S. 65.

punktes zum größten Teil zerfallen. — In konz. wässerigen Lsgg. von Salzen ist SO_2 leichter l. als in reinem W. — Es ist wahrscheinlich, daß die komplexen Verbb. auch in SO_2-Lsg. bestehen; doch kann die Existenz dieser Komplexe die oben erwähnten Anomalien nicht erklären. *Kpl.*

K. Farnsteiner. Über organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln [1]). — Vf. bestimmte den Gehalt an schwefliger Säure in konservierten Citronensäften und Früchten einmal durch direkte Titration mit Jodlsg. und zweitens durch Destillation und Oxydation zu Schwefelsäure. Es ergaben sich beträchtliche Differenzen, da die durch direkte Titration erhaltenen Werte von 25 bis 50 Proz. zu niedrig ausfielen. Wurden die zu untersuchenden Substanzen jedoch erst alkalisch gemacht und dann angesäuert, so ergaben sich nach beiden Methoden gleiche Resultate. Es scheint daher, als ob ein Teil der schwefligen Säure chemisch gebunden ist, wie z. B. in der aldehydschwefligen Säure im Wein. Im vorliegenden Fall scheint der Zucker die schweflige Säure gebunden zu haben, was bei der Untersuchung geschwefelter Nahrungsmittel event. zu beachten wäre. *M.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Verfahren zur Darstellung von Thionylchlorid. [D. R.-P. Nr. 139455] [2]). — Zur Darstellung von Thionylchlorid läßt man auf Einfachchlorschwefel Schwefeltrioxyd einwirken und führt den bei dieser Rk. gebildeten Schwefel sofort wieder durch gleichzeitiges Einleiten von Chlor in Einfachchlorschwefel über. $SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$. *Op.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung von Sulfurylchlorid. [D. R.-P. Nr. 138531] [3]). — Zur Darstellung von Sulfurylchlorid läßt man Schwefligsäureanhydrid und Chlor in flüssiger Form in Gegenwart von die Vereinigung beider Verbindungen in Gasform vermittelnden Substanzen (Kampher) aufeinander einwirken. *Op.*

Otto Ruff. Darstellung von Sulfamid [4]). — Zu 400 g mit NH_3 gesättigtem Chloroform wird unter guter Kühlung ein Gemisch von 100 g SO_2Cl_2 und 100 g Chloroform getropft und beim Nachlassen der Rk. von neuem mit NH_3 gesättigt. Nach 24 stündigem Stehen wird abgegossen und der zähe Rückstand im Trockenschranke so lange auf 100° erhitzt, bis er nur noch schwach nach NH_3 riecht. Dann wird das Reaktionsprodukt unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit dem zwei- bis dreifachen Volumen heißem Sand verrieben und in einem Soxhlet vier bis sechs Stunden mit trockenem Essigester extrahiert. Man erhält 8 bis 9 g reines Sulfamid vom Smp. 93° corr. *M.*

U. Antony. Über die Bildung der Dithionsäure [5]). — Vf. polemisiert gegen Julius Meyer [6]), welcher seine Behauptung, daß sich Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zu Dithionsäure vereinigen, nicht bestätigen konnte. In Übereinstimmung mit Julius Meyer wird angenommen, daß die Sulfite einiger dreiwertiger Metalle sich in Sulfit und Dithionat umlagern. $Fe_2(SO_3)_2 = FeSO_3 + FeS_2O_6$. Daß sich das so ent-

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **5**, 1124—1125. — [2]) Patentbl. **24**, 506. — [3]) Daselbst, S. 343. — [4]) Ber. **36**, 2900. — [5]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 450—454. — [6]) Dieser JB., S. 328.

standene Sulfit „in statu nascendi“ mit H_2SO_4 zu Dithionat zusammenlagern könnte, erscheint doch wohl noch als sehr zweifelhaft. *M.*

Georg Lunge. Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. Dritte vollkommen umgearbeitete Auflage. Erster Band. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. Mit 512 eingedruckten Abbildungen. 8°. XXII und 1117 Seiten. Braunschweig, 1903. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 36 Mk. — Es ist ein Zeichen des Wertes dieses Werkes und zugleich ein glücklicher Zufall, daß schon jetzt die Schwefelsäurefabrikation in dritter Auflage erscheinen konnte, nachdem erst vor zehn Jahren die zweite Auflage herausgegeben wurde. Die große Umwälzung, die das Kontaktverfahren hervorgerufen hat, konnte hier an der Hand der neu erschlossenen Quellen und privaten Nachrichten von fast allen beteiligten Werken erschöpfend und zuverlässig geschildert werden. Hier bringt das Werk Nachrichten, die sonst nirgends zu finden sind, und daß die Nachrichten zuverlässig sind, dafür bürgt der Name des Verfassers. Es wird aber auch durch das Werk klar, daß der alte Bleikammerprozeß keineswegs durch das Kontaktverfahren bei Seite gedrängt ist. Es herrscht auch hier eine so rege wissenschaftliche und technische Tätigkeit, es werden, teilweise unter dem Zwange des Wettbewerbes mit dem neuen Verfahren, so viele Verbesserungen nicht nur vorgeschlagen, sondern auch durchgeführt, daß der alte historische Prozeß einer Umgestaltung in allen Teilen unterworfen ist. Auch hier bringt das Werk Neues und Zuverlässiges und wird auch in der neuen, wesentlich erweiterten Gestalt das standard work für Technik und Wissenschaft auf diesem Gebiete bleiben. *Bdl.*

G. Lunge. Über den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäurefabrikation [1]). — Vf. gibt einen interessanten Überblick über den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäurefabrikation. Die Verwendung von Rohschwefel, für den noch immer Sizilien die Hauptbezugsquelle bildet, ist im allgemeinen zurückgegangen. Nur in England wurden noch einige Fabriken dieser Art errichtet. Die Verwendung von Zinkblende zur Schwefelsäuregewinnung ist allgemein, da Schwefelkies teilweise nur mit Schwierigkeiten zu beschaffen ist. Was Salpeter anbetrifft, so ist es nicht ausgeschlossen, daß derselbe im Preise sinkt, da in kalifornischen Wüsten noch große Mengen liegen sollen. Auch die Gewinnung von Salpetersäure aus atmosphärischem Stickstoff ist nicht aussichtslos. Die Röstung von Stückkies wird meistens in den englischen „kilns“ vorgenommen, während bei Feinkies die Herreshoföfen immer weitere Verbreitung finden. In den Bleikammern wird das erforderliche Wasser nicht mehr in Form von Dampf, sondern mehr und mehr als feiner Staub eingeführt. Ferner ist die Einführung der Steinzeugventilatoren zu erwähnen, das Tangentialhammersystem, die Plattentürme. Der Reinigung der Pyritschwefelsäure wird seit dem englischen „Bierschrecken“ größere Aufmerksamkeit zugewandt. Um mit dem Kontaktverfahren konkurrieren zu können, wird auch die Konzentrationsmethode der Schwefelsäure fortwährend verbessert, wobei die goldgefütterten Platinkessel von Heräus und die L. Keßlerschen Apparate zu erwähnen sind. Das neueste auf diesem Gebiete ist die

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 689—695.

Zannersche Pfanne. Infolge der Entwickelung des Kontaktverfahrens ist die alte böhmische Vitriolsteinmethode der Fabrikation von rauchender Schwefelsäure, ebenso wie das Ausfrieren des Monohydrates eingestellt worden, und es scheint dieses neue Verfahren noch ein größeres Gebiet erobern zu wollen. Die größte Produktion an H_2SO_4 hat England mit 1100000 tons im Jahre 1900. Dann folgt Amerika mit 930000 tons und Deutschland mit 878000 tons (für 1901). Die Gesamtproduktion der Erde kann nur schlecht geschätzt werden. *M.*

Oscar Guttmann. Fortschritte in der Herstellung der Schwefelsäure und deren Wirkung[1]). — Vf. bespricht sehr ausführlich alle die verschiedenen Verbesserungen, die der Bleikammerschwefelsäureprozeß in letzter Zeit zu verzeichnen hat, nachdem bereits diesem Prozesse in dem Kontaktverfahren ein gefährlicher Gegner erwachsen ist. Er stellt deshalb unter Berücksichtigung solcher Verbesserungen Berechnungen auf über die Kosten, welche ein best geleiteter Kammerprozeß im Vergleich zum Kontaktverfahren verursacht und kommt zu dem Schlusse, daß vorläufig nicht an ein Aussterben des Kammerprozesses zu denken sei, vorausgesetzt, daß die Produzenten auch die ihnen gebotenen Verbesserungen berücksichtigen. An den Vortrag schließt sich eine Diskussion, an der verschiedene Fachgenossen teilnehmen und gleichfalls ihre Erfahrungen mitteilen. *Tr.*

B. Hart und G. H. Bailey. Die Schwefelsäurefabrikation nach dem Kammerprozeß[2]). — Um die Leistungsfähigkeit des Schwefelsäurebleikammerprozesses zu erhöhen und um Salpeter zu sparen, haben die Vff. zwischen die erste und zweite Bleikammer zwei kleine Türme von 3 m Höhe und 1,3 bis 1,6 m Durchmesser eingeschaltet nebst einem Rohr, welches das obere Ende des einen mit dem unteren Ende des anderen Turmes verbindet. Der ganze Apparat ist mit Bleiröhren durchsetzt, durch welche die Luft hindurchstreicht. Die Abgase aus der ersten Kammer treten nun von oben in den ersten Turm ein, durchstreichen den Apparat und treten dann von unten in die zweite Kammer ein. Es wird so eine energische Abkühlung der Gase bewirkt, ferner eine gute Durchmischung, eine Beseitigung der nebelförmig verteilten H_2SO_4 und eine Entbindung der wirksamen Stickoxyde. Der Salpeterverbrauch ging von 3,5 auf weniger als 2,5 Proz. vom Pyritverbrauch zurück und die Produktion der Anlage stieg um 60 Proz. *M.*

H. H. Niedenführ. Einrichtung zur Einwirkung von Stickstoffoxyden auf schweflige Säure. [D. R.-P. Nr. 140825][3]). — Es ist bekannt, daß die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die schweflige Säure durch Anwendung von erhöhtem Druck beschleunigt wird. Um diesen Umstand möglichst günstig auszunutzen, erscheint es am zweckmäßigsten, die den Druck erzeugende Vorrichtung unmittelbar hinter der Erzeugungsstelle der schwefligen Säure, also vor dem Gloverturm, anzubringen. Dabei ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, daß die heißen und mit Flugstaub und sonstigen Verunreinigungen beladenen Schwefligsäuregase auf die Druckerzeugungsvorrichtung selbst einwirken und diese sehr bald zerstören. Nach vorliegender Erfindung wird diese Schwierigkeit

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 1331—1337. — [2]) Daselbst, S. 473—476. — [3]) Patentbl. **24**, 775.

dadurch vermieden, daß man die beiden Funktionen des Gloverturmes, die Säurekonzentration und die Denitrierung in zwei verschiedenen Apparaten vor sich gehen läßt, zwischen denen die Druckerzeugungsvorrichtung (Ventilator) sich befindet. Die Konzentration der Kammersäure, die im ersten Apparat ausgeführt wird, geschieht z. B. unter Vermittelung eines nach Art eines Glovers konstruierten Turmes, aus dem die Gase den Druckregler passieren, um dann auf den die Denitrierung der Gay-Lussac-Säure besorgenden Teil des Gloverturmes zu gelangen, wo die Denitrierung unter Anwendung von warmem Wasser bezw. Dampf geschieht. *Op.*

Theodor Meyer. Plattenturm und Tangentialkammer [1]). — Der Vf. vertritt seine Tangentialkammern bei dem Schwefelsäureprozeß gegenüber den Lungeschen Plattentürmen, welche angeblich die in den Bleikammern schwebenden Nebelteilchen besser zur gegenseitigen Wirkung bringen sollen. *M.*

G. Lunge. Plattenturm und Tangentialkammer [2]). — Es werden die Einwürfe Theodor Meyers (siehe das vorhergehende Referat) sehr energisch zurückgewiesen. *M.*

Paul Kestner. Künstlicher Zug in Bleikammern und der Gebrauch zerstäubten Wassers statt Dampf [3]). — Um den Bleikammerprozeß von Veränderungen des Luftdrucks u. s. w. unabhängig zu machen und um die Fortbewegung der Gase in den Kammern regulieren zu können, ist es sehr vorteilhaft, einen Exhaustor einzuschalten und zwar am besten hinter dem Gay-Lussac-Turm oder zwischen zwei Gay-Lussac-Türmen; da hier das Exhaustorrad wenig angegriffen wird. Da das bei dem Bleikammerprozeß erforderliche Wasser als Dampf sehr viel Wärme entwickelt, so ist es vorteilhafter, kaltes Wasser in sehr fein zerstäubter Form einzuführen. Vf. beschreibt hierzu zwei Zerstäubungsapparate. Durch diese Verbesserungen werden die Betriebsresultate außerordentlich erhöht. *M.*

Herbert Porter. Über Zug und Strömungen in den Bleikammern [4]). *M.*

G. Petschow. Die Ventilatoren im Schwefelsäurebetriebe [5]). — Entgegen einer Angabe G. Plaths, nach welcher Niedenführ als erster „Tonexhaustoren" für die Schwefelsäureindustrie vorgeschlagen haben soll, sind dieselben schon im Jahre 1898 auf Veranlassung des Zivilingenieurs Fr. Bode von der chemischen Fabrik Petschow, Davidsohn zu Danzig auf ihre Verwendbarkeit hin geprüft worden, jedoch mit negativem Erfolge. Günstigere, aber auch nicht zufriedenstellende Resultate wurden später mit einem Hartbleiventilator erzielt, welcher ebenfalls zwischen Glovertum und Kammer I eingeschaltet worden war. *M.*

Plath. Über Ventilatoren im Schwefelsäurebetriebe [6]). — Die schlechten Resultate, welche Petschow mit seinem Tonexhaustor erhalten hat, sind auf Anwendung eines Apparates von zu kleiner Leistungsfähigkeit, der überdies noch verkehrt zusammengesetzt war,

---

[1]) Chemikerzeit. **27**, 858—860. — [2]) Daselbst, S. 982—984. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 333—337, 398. — [4]) Daselbst, S. 538. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 12—13. — [6]) Daselbst, S. 159—161.

zurückzuführen. Im Gegensatz zu der Petschow-Davidsohnschen Fabrik verwenden schon zwei andere Anlagen die Tonventilatoren mit gutem Erfolge. *M.*

H. J. Watson. Prüfung der Methoden zur Bestimmung des Säuregehaltes der Kammerabgase in der Schwefelsäurefabrikation[1]). — Der Säuregehalt der Gase, welche aus dem Kammerprozeß weggehen, wird durch Absorption in Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd, Hydroperoxyd oder alkalischem Hydroperoxyd bestimmt. Die alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung gibt jedoch immer höhere Resultate als die neutrale, so daß dieses Absorptionsmittel das beste ist. *M.*

Franz Meyer. Konzentration von Schwefelsäure[2]). — Es wird der Apparat von Zanner (U. S. Pat. 693695) zur Konzentration der Schwefelsäure durch die von den Röstgasen abgegebene Wärme besprochen und durch einige Abbildungen erläutert. *M.*

E. Hartmann und F. Benker. Über Konzentration von Schwefelsäure[3]). — Nach einer kurzen Übersicht über die bisher gebräuchlichen Apparate zur *Konzentration der Schwefelsäure* aus dem Kammerbetriebe besprechen die Vff. den *Benkerschen Apparat* und heben dessen Überlegenheit hervor. *M.*

W. C. Heräus. Über Konzentration von Schwefelsäure[4]). — Einige Richtigstellungen der Hartmann-Benkerschen Angaben bezüglich des *Platinverbrauches* bei der Konzentration von Schwefelsäure in Platingefäßen. *M.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid bzw. von Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 139554][5]). — Nach vorliegendem Patent werden mit Ferrosulfat imprägnierte Kiesabbrände mit Röstgasen zunächst bei niederer Temperatur zwecks Bindung von SO_2 an die Abbrände und hierauf bei höherer Temperatur zwecks Wiederabgabe des gebundenen SO_2 in Form von SO_3 und Bildung weiterer Mengen von SO_3 durch Kontaktwirkung unter gleichzeitiger Verbrennung des in den Abbränden noch vorhandenen Schwefels in Berührung gebracht. *Op.*

O. Dieffenbach. Ausführungsform chemischer Kontaktverfahren. [D. R.-P. 143828][6]). — Zur Erzielung eines gleichmäßigen Betriebes, einer möglichst vollkommenen Ausnutzung der Reaktionswärme, einer Verbesserung der Ausbeuten und zur Vermeidung von Verlusten an Kontaktsubstanz wendet man solche Apparate oder Apparatensysteme an, bei denen die in der Richtung des Gasstromes sich verschiebende Hauptreaktion bzw. Maximaltemperatur stets in gleicher Richtung fortschreitet, um auf diese Weise im Kreislauf immer zu dem ursprünglichen Ausgangspunkt zurückzukehren. Entsprechend der Verschiebung der Hauptreaktion werden dabei die Gasein- und -austrittsstellen derart verschoben, daß die Gase stets in genügender Entfernung von der Zone der Hauptreaktion ein- und austreten. *Op.*

Verein chemischer Fabriken und Dr. Adolf Clemm. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. [D. R.-P. Nr. 142410,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 1279—1284. — [2]) Daselbst, S. 781—782. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1150—1155. — [4]) Daselbst, S. 1201—1202. — [5]) Patentbl. **24**, 550. — [6]) Daselbst, S. 1350.

Zusatz zu D. R.-P. Nr. 136134][1]. — An Stelle des im D. R.-P. Nr. 136134 verwandten Eisenoxyds zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid wird nach vorliegendem Verfahren Kupferoxyd, Chromoxyd oder Gemenge dieser Oxyde bzw. deren hierbei sich bildenden Sulfate als Kontaktsubstanz verwandt. *Op.*

Verein chemischer Fabriken Mannheim. Kontaktapparat für die Schwefelsäureanhydriddarstellung. [D. R.-P. Nr. 142855][2]. — Der Kontaktapparat besitzt als Kontaktsubstanz platinierte, in Rahmen gespannte Gewebe. Diese Gewebe sind in beliebiger Anzahl unter Zwischenlegung von weitmaschigen Drahtgeweben und dünnen, schmiedeeisernen Rahmen untereinander abgedichtet und zwischen zwei Gußrahmen zu einem Kontaktelement so eingespannt, daß eine gleichmäßige Durchlässigkeit für die Gase gewährleistet ist. *Op.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen. Kontaktkörper für den Schwefelsäureanhydridprozeß. [D. R.-P. Nr. 140353][3]. — Eisenoxyd, Kupferoxyd, Chromioxyd oder Gemische dieser Substanzen, die selbst schon als Katalysatoren dienen, werden mit Platin überzogen und bewähren sich so in hervorragendem Maße als Katalysatoren im Schwefelsäureanhydridprozeß. *Op.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren. [D. R.-P. Nr. 142895][4]. — Dem Röstgasstrom werden geringe Mengen von flüchtigen Halogenverbindungen so lange beigemischt, bis die Regeneration beendet bzw. eine Verflüchtigung der verunreinigenden Substanzen nicht mehr wahrnehmbar ist. *Op.*

Victor Holbling und Hugo Ditz. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Vermittelung von Kontaktsubstanzen. [D. R.-P. Nr. 142144][5]. — Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Luft bzw. Sauerstoff unter Vermittelung von Kontaktsubstanzen werden die Sulfate der seltenen Erden (Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Thorium u. s. w.) für sich oder in beliebigen Mischungsverhältnissen benutzt. Zweckmäßig wird das als Abfallprodukt resultierende Gemisch der Oxalate der seltenen Erden nach seiner Überführung in das entsprechende Sulfatgemisch und Erhitzen auf eine Temperatur von 300 bis 600° C als Kontaktmaterial verwendet. *Op.*

G. Bodländer und K. Köppen. Beiträge zur Theorie technischer Prozesse[6]. — I. *Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelsäureanhydrid bei Anwesenheit von Platin.* Schwefeldioxyd und Sauerstoff vereinigen sich nur dann mit meßbarer Geschwindigkeit, wenn die Rk. durch einen Katalysator beschleunigt wird. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Bildung von Schwefeltrioxyd schon bei 50° durch Platinasbest eine ziemlich schnelle ist. Der Fortgang der Rk. wurde an der Druckabnahme bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur gemessen. Da Platinasbest durch SO_3 zersetzt wird, so wurde bei den folgenden Versuchen gleichmäßig im Raume verteiltes Platindrahtnetz angewendet,

---

[1]) Patentbl. **24**, 1035. — [2]) Daselbst, S. 1350. — [3]) Daselbst, S. 706. — [4]) Daselbst, S. 1191. — [5]) Daselbst, S. 976. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 559—568.

so daß der größte Abstand eines Gasteilchens von der Platinoberfläche höchstens 0,25 mm war. Bei den Versuchen wurde Sauerstoff benutzt, der eine bestimmte Menge Stickstoff enthielt. Der Charakter der Rk. hängt erstens von der vorhandenen Platinmenge ab. Dann aber auch von der Temperatur. Denn bei niedriger Temperatur scheint eine Rk. zweiter Ordnung stattzufinden, bei höherer aber eine solche dritter Ordnung. Diese Abhängigkeit der Reaktionsordnung von Katalysatormenge und Temperatur rührt davon her, daß die Rk. wesentlich an der Oberfläche der Kontaktsubstanz stattfindet, und daß die Zeit, welche die einzelnen Moleküle brauchen, um an die Oberfläche zu gelangen, je nach der Temperatur und der Entfernung von der Oberfläche eine verschiedene ist. Bei wechselnden Mengen Stickstoff in dem theoretischen Schwefeldioxyd-Sauerstoffgemisch scheint die Rk. eine solche dritter Ordnung zu sein. Entgegen der Theorie ist die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von dem Partialdruck der Gase zu Beginn des Versuches. Nimmt man einen Überschuß von Sauerstoff oder Schwefeldioxyd, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt, und zwar stärker durch SO_2 als durch Sauerstoff. Daß die Übereinstimmung in diesem Falle mit der Theorie nur eine qualitative ist, liegt nicht allein daran, daß die Rk. in einem inhomogenen Mittel, d. h. bei Ggw. von Kontaktsubstanz, verläuft, sondern auch an den Reaktionsprodukten, welche entgegen der Theorie insofern einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, als die Häufigkeit des Zusammenstoßes der reagierenden Moleküle durch die Zahl und Art der übrigen Moleküle beeinflußt wird. Bei Temperaturerhöhung um 10^0 steigt die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 1,41 fache. Für den praktischen Schwefelsäurekontaktbetrieb ergibt sich, daß ein Überschuß von Luft nicht allein das Gleichgewicht zugunsten der Schwefeltrioxydbildung verschiebt, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit vermehrt. Der Einfluß des beigemengten Stickstoffs ist weniger schädlich, als die Theorie voraussehen läßt. Bezüglich der Temperatur ist zu beachten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zwar steigt, andererseits aber auch die Schwefeltrioxydausbeute verringert wird. Man muß demnach ein Temperaturoptimum wählen, bei welchem man neben größter Bildungsgeschwindigkeit auch die größte Ausbeute an SO_3 erzielt. *M.*

G. Bodländer und K. Köppen. Beiträge zur Theorie technischer Prozesse[1]. — II. *Gleichgewichte zwischen Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff.* Wenn Schwefeltrioxyd und Sauerstoff auf eine bestimmte Temperatur erwärmt werden, so stellt sich allmählich unter Bildung von Schwefeltrioxyd ein Gleichgewicht her, das von der Temperatur und den Konzz. der reagierenden Stoffe und des Reaktionsproduktes abhängig ist, aber unabhängig von dem Katalysator, welcher die Rk. beschleunigt. Die Versuche, das Gleichgewicht unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen, wurden in einem Quarzgefäße vorgenommen, das Platindrahtnetz als Kontaktsubstanz enthielt. Die Zus. des Gemisches beim Gleichgewichte wurde aus der Druckänderung berechnet, da nach der Rk. $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ die Druckabnahme bei vollständiger Rk. wie 2 : 3 ist. Die Erwärmung wurde in einem Heräusschen Röhren-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 787—794.

ofen vorgenommen und die Temperatur durch ein Platin-Platinrhodiumpyrometer gemessen. Zur Korrektur der Wärmeausdehnung der Gase diente ein auf gleiche Temperatur erhitztes Kompensationsquarzgefäß. Die Gleichgewichtskonstante K, welche sich ergibt aus $K[SO_3]^2 = [SO_2]^2[O_2]$, wurde gefunden bei einem Gemische von 32 Proz. O, 64 Proz. SO_2 und 4 Proz. N:

$K = 273 + 555^0$	553^0	610^0	650^0
$T = 3{,}61 . 10^{-6}$	$1{,}61 . 10^{-5}$	$1{,}19 . 10^{-4}$	$5{,}30 . 10^{-4}$.

Der Theorie entsprechend, wurden die Werte dieser Konstanten von den Konzz. des Schwefeldioxyds und des Sauerstoffs bei wechselnden Stickstoffmengen nur wenig beeinflußt. Die Gleichgewichtskonstanten stimmen genügend mit denen überein, welche von Brode aus Versuchen von Knietsch berechnet wurden. Es wurde dann die Bildungswärme eines Mol. gasförmigen SO_3 aus gasförmigen SO_2 und Sauerstoff für verschiedene Temperaturen berechnet und zwischen 515° und 650° zu rund 25 500 cal. gefunden. Ferner wurden die Ausbeuten an SO_3 berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt für verschieden zusammengesetzte Anfangsgemische von SO_2 und O_2 und für verschiedene Temperaturen, nebst verschiedenen Drucken. Es ergibt sich hieraus, daß ein Überschuß von Luft und vermehrter Druck das Gleichgewicht zugunsten des Schwefeltrioxyds verschiebt. *M.*

G. Lunge und George P. Pollitt. Bildung von Schwefeltrioxyd durch Eisenoxydkontaktmasse [1]). — Die Vff. haben Versuche über das Schwefeltrioxydkontaktverfahren angestellt und behandeln die Verdünnung der Röstgase durch Luft, Einfluß von Feuchtigkeit, Einfluß der Kontaktmasse, der Temperatur und der Verunreinigungen. *M.*

Franz Meyer. Schwefelsäurefabrikation nach dem Schröderschen Kontaktverfahren [2]). — I. *Geschichte und technische Entwickelung* Es wird ein kurzer Überblick über die Entw. des Schröderschen Schwefeltrioxydkontaktverfahrens gegeben. *M.*

George C. Stone. Schwefelsäurefabrikation nach dem Schröderschen Kontaktverfahren [3]). — II. *Fabrikation.* Es wird die Zubereitung der Kontaktmassen, das Reinigen der Gase, Temperaturverhältnisse u. s. w. und Ausbeute des Schröderschen Schwefeltrioxydkontaktverfahrens erörtert. *M.*

Charles L. Reese. Schwefelsäurefabrikation nach dem Schröderschen Kontaktverfahren [4]). — III. *Experimentelle Untersuchungen und Beobachtungen.* Es wird über einige Versuche des Vfs., den Schröderschen Schwefeltrioxydkontaktprozeß betreffend, berichtet. Die Röstgase müssen so rein als möglich sein. Von Einfluß auf die Ausbeute an Schwefeltrioxyd ist die Ggw. von H_2O nur insofern, als sich alsdann rauchende H_2SO_4 bildet, welche die App. angreift. CO_2 und CO sollen ohne Einfluß sein, ebenso staubförmiger Schwefel. Von den anderen Verunreinigungen vergiften As_2O_3 und Pb die Kontaktmasse gänzlich und dauernd, so daß sie nicht mehr katalytisch wirkt, während HCl, Cl, $SiFl_4$ nur temporär einen schädlichen Einfluß ausüben. Die beste Temperatur für die Kontaktmasse soll bei 425° liegen. *M.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 79—83. — [2]) Daselbst, S. 348—350. — [3]) Daselbst, S. 350—351. — [4]) Daselbst, S. 351—354.

Arthur Marshall. Einfluß von Verunreinigungen auf das spezifische Gewicht von Schwefelsäure [1]. *M.*

B. C. Burt. Tensionen von Schwefelsäurelösungen [2]. — Die Dampfdruckbestimmungen von Schwefelsäure verschiedener Konz. ergab für verschiedene Temperaturen folgende Werte.

Säurekonz. in Proz.	Temperatur in Graden	Tension in mm	Säurekonz. in Proz.	Temperatur in Graden	Tension in mm
54,70	131	637,1	79,57	132,5	70,2
54,70	131	637,2	79,57	132,5	70,2
62,07	131	497,9	72,88	157	421,6
62,07	131	497,7	72,88	157	421,5
62,07	131	497,7	79,57	157	182,4
72,88	132	200,2	79,57	157	182,2
72,88	132	200,3			

M.

B. Briggs. Tensionen von konzentrierten Schwefelsäurelösungen bei hohen Temperaturen [3]. — Der Dampfdruck von hochkonzentrierten Schwefelsäuren bei höheren Temperaturen wurde auf dynamischem Wege bestimmt, indem ein bestimmtes Luftquantum durch die betreffende Säure hindurchgeführt und dann auf seinen Wassergehalt hin untersucht wurde. Es wurden sechs Säuren verwendet, deren Konz. zwischen 77,51 und 91,22 Proz. lag, und bei Temperaturen von 100 bis 200° untersucht. *M.*

E. Gehrcke. Über die Elektrolyse der Schwefelsäure bei großer Stromdichte [4]. — Wenn man in ein Becherglas mit mäßig verdünnter Schwefelsäure ein Platinblech und eine Platinspitzenelektrode bringt, welche in ein Glasröhrchen hineinragt, und dann elektrolysiert, so füllt sich das Glasröhrchen mit Wasserstoff oder mit Sauerstoff, in den dann die Spitzenelektrode teilweise hineinragt. Dadurch wird an dieser Elektrode die Stromdichte sehr vergrößert. Nach einiger Zeit findet man in der Lsg. Schwefel und Schwefelwasserstoff. Bei stärkerer Verdünnung der Schwefelsäure (1 : 25) konnte diese Zersetzung nicht wahrgenommen werden. *M.*

R. Silberberger. Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure [5]. — Da Baryumsulfat sich etwas in sauren Lsgg. auflöst, und da ferner durch das ausgefällte Sulfat stets etwas Baryumchlorid eingeschlossen wird, so hat der Vf. eine neue Methode ausgearbeitet, welche diese Fehlerquelle vermeidet, außerdem aber auch noch eine bequeme Trennung der Schwefelsäure von Eisen, Chrom und Zink ermöglicht. Aus der mit HCl schwach angesäuerten Lsg., in der das Eisen eventuell durch Bromwasser oxydiert worden ist, wird die Schwefelsäure in der Siedehitze durch reichlichen Zusatz einer 10%igen *alkoholischen Strontiumchloridlösung* ausgefällt. Dann wird 95%iger Alkohol im Überschuß hinzugefügt, gut umgerührt und nach dem Erkalten dekantiert. Bei Gegenwart von Eisen u. s. w. wird der Nieder-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 70. — [2]) Chem. News 88, 275—276. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 1275—1277. — [4]) Ber. Phys. Ges. 1903, S. 263—266. — [5]) Ber. 36, 2755—2762.

schlag mit einigen ccm HCl und 50 bis 60 ccm Alkohol digeriert und abfiltriert. Die nach dieser Methode ausgeführten Schwefelbestimmungen in Pyrit ergaben durchweg höhere Werte als die nach Lunge oder nach Küster ausgeführten Analysen. *M.*

G. Lunge. Zur Bestimmung von Schwefel in Pyriten[1]. — Bezugnehmend auf die vorhergehende Abhandlung weist Lunge darauf hin, daß das Eisenhydroxyd beim Ausfällen durch NH_3 nach den von ihm gegebenen Vorschriften stets schwefelsäurefrei ist. Er hält die Genauigkeit seiner Methode Silberberger gegenüber aufrecht. *M.*

R. Silberberger. Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten[2]. — Der Vf. hebt noch einmal hervor, daß es ihm bei einer einmaligen Eisenfällung nicht gelungen ist, den Niederschlag schwefelsäurefrei zu erhalten, und daß deshalb seine Methode der bekannten Lungeschen vorzuziehen sei. *M.*

D. Fournier. Die Bestimmung des Schwefels in Metallsulfiden[3]. — Die Substanz, ungefähr 0,5 g, wird mit der 10fachen Gewichtsmenge Natriumsuperoxyd 2 bis 3 Min. in einem eisernen Tiegel geschmolzen und nach dem Erkalten in 150 bis 200 ccm H_2O aufgelöst. Das Eisen wird durch NH_3 gefällt und im Filtrat nach Zusatz von etwas HCl die Schwefelsäure als $BaSO_4$. Pb und Sb sollen im NH_3-Niederschlag bleiben. Bei der Bestimmung des Bleiglanzes wird der NH_3-Niederschlag durch HNO_3 gelöst und auf seinen Gehalt an Blei untersucht. *M.*

A. Thiel. Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink[4]. — Die Fällung von Schwefelsäure durch Baryumchlorid wird ungenau, wenn eine äquivalente Menge Zn-Salz oder mehr zugegen ist. Der Fehler ist vielleicht auf eine Komplexbildung unter Beteiligung der Zn-Ionen zurückzuführen. Gute Resultate wurden erhalten, als das Zn erst durch NH_3 als Hydroxyd ausgefällt wurde. Dann wurde ohne Rücksicht auf das $Zn(OH)_2$ die H_2SO_4 durch Chlorbaryum ausgefällt und das $Zn(OH)_2$ sofort durch HCl wieder gelöst. *M.*

Wolf Johannes Müller und Karl Dürkes. Über die Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat[5]. — Benzidin ist eine sehr schwache Base, die durch HCl in Wasser zur Lsg. gebracht werden kann. Benzidinsulfat andererseits ist schwer löslich. Versetzt man daher ein lösliches Sulfat mit einer Benzidinchlorhydratlösung von bestimmtem Gehalte, so fällt Benzidinsulfat aus und die davon befreite Lsg. kann man ebenso wie Anilinchlorhydrat gegen Natronlauge titrieren. Der Gang der Titration ist demnach folgender. Als Maßflüssigkeiten stellt man sich Natronlauge und Benzidinchlorhydratlösung her, und zwar nimmt man ungefähr 25 g auf 1 l. Der Gehalt an Benzidin braucht nicht genau bekannt zu sein, wohl aber der an HCl. Nun versetzt man die eventuell neutralisierte Lsg. von Schwefelsäure mit einer bestimmten überschüssigen Menge Benzidinchlorhydratlösung, kocht auf und filtriert von dem ausgeschiedenen Benzidinsulfat ab. Dann wird die Lsg. mit Natronlauge zurücktitriert und auf Schwefelsäure berechnet.

---

[1]) Ber. **36**, 3387—3389. — [2]) Daselbst, S. 4259—4260. — [3]) Revue gén. de Chim. pure et appl. **6**, 77—79; Ref. Chem. Centr. 1903, I, S. 851—852. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 84—87. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 477—492.

Da Benzidinsulfat einerseits nicht ganz unlöslich ist und andererseits stets etwas Benzidinchlorhydrat bei der Fällung mitreißt, so muß die Titerstellung des Benzidins relativ vorgenommen werden. Die Titrationen mit Ammoniumsulfat, Kalialaun, Zinksulfat u. s. w. ergaben gute Resultate. *M.*

F. Raschig. Über eine neue Methode, Schwefelsäure zu bestimmen [1]). — Vf. stand vor der Aufgabe, den Gehalt an Schwefelsäure von Lsgg. zu bestimmen, welche stets kalt gehalten werden mußten. Zu diesem Zwecke modifiziert er die Wolf Müllersche *Benzidinmethode* und fällt das Sulfat aus den Lsgg. mit einer 12 mal schwächeren Benzidinlösung (18,5 g käufl. Benzidinbase mit 200 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure und 1 l H_2O auf 10 l verd.) in der Kälte aus. Nach fünf Minuten ist alle Schwefelsäure als Benzidinsulfat abgeschieden und wird nach dem Abfiltrieren an der Saugpumpe ausgewaschen. Dann wird das ganze Filter in einem Kölbchen mit 50 ccm H_2O gut durchgeschüttelt, so daß ein feiner Brei von Papierfasern und Benzidinsulfat vorhanden ist. Nun wird ein Tropfen Phenolphtaleïn hinzugegeben und mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge titriert. Zum Schluß erwärmt man auf 50°. Ist neben der Schwefelsäure noch Eisen in der Oxydform vorhanden, so erhält man keine richtigen Resultate. *M.*

Wolf Johannes Müller. Über die Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat [2]). — Es werden die guten Resultate Raschigs bei Verwendung verdünnter Benzidinlösungen bestätigt. Ferner ist auch das Raschigsche Verfahren der Fällung in der Kälte vorteilhaft. Hingegen ist es angebracht, nicht den Gehalt des ausgefällten Benzidinsulfats an Schwefelsäure zu bestimmen, sondern die zurückbleibende Lsg. gegen Natronlauge zu titrieren, wie Vf. in seinen ersten Mitteilungen angegeben hat. *M.*

F. Raschig. Zur Bestimmung der Schwefelsäure vermittelst Benzidin [3]). — Die Vorschrift zur Herstellung der erforderlichen Benzidinlösung wird dahin modifiziert, daß 40 g käufliches Benzidin mit 40 ccm H_2O zusammengerieben werden. Der Brei wird mit $^3/_4$ l H_2O in einen Literkolben gebracht, mit 50 ccm konz. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 versetzt und aufgefüllt. Erforderlichenfalls wird diese Lsg. noch filtriert und dann auf das 20 fache verdünnt. Zur Ausfällung von 0,1 g H_2SO_4 sind 150 ccm Lsg. erforderlich. Bei der Ausführung der Versuche läßt man das Sulfat in das Benzidin hineinfließen. Das Auswaschen des auf einem Saugfilter abfiltrierten Niederschlages darf höchstens mit 20 ccm H_2O geschehen. Von Wichtigkeit ist es ferner, daß man die zu fällende Lsg. neutralisiert, da Benzidinsulfat durch vorhandene Säuren gelöst wird. Die *Benzidinmethode* läßt sich auch zur Bestimmung der Schwefelsäure *in Ggw. von Eisenoxyd* anwenden, wenn auf 1 At. Eisen nicht mehr als 1 At. Schwefel vorhanden ist. In diesem Falle muß man etwa vorhandene Salpetersäure durch Eindampfen vertreiben und das Eisenoxyd durch fünf Minuten langes Kochen mit einer Lsg. reduzieren, welche auf 2 Gew.-Tle. Eisen nicht mehr als 4 und nicht weniger als 3 Gew.-Tle. Hydrazinchlorhydrat enthält. *M.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 617—619. — [2]) Daselbst, S. 653—655, 1017. — [3]) Daselbst, S. 818—823.

G. Frerichs. Ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung freier und gebundener Schwefelsäure [1]). — Ebenso wie das selenigsaure Silber ist auch das schwefelsaure Silber in Alkohol unlöslich. Daher schließt sich die titrimetrische Bestimmung der Schwefelsäure an diejenige des Selens an. Das Sulfat wird mit einem Überschuß von $AgNO_3$ eingedampft, mit einigen Tropfen 95%igen Alkohols verrieben und auf ein Filter gespült. Nachdem durch Auswaschen mit Alkohol das Silbernitrat beseitigt ist, wird der aus Ag_2SO_4 und dem betreffenden Nitrate bestehende Rückstand in ein Becherglas gespült und mit 10 ccm verd. HNO_3 und 100 ccm H_2O mehrere Minuten lang zum Sieden erhitzt. Darauf wird mit Eisenammoniumalaun als Indikator gegen Rhodankalium titriert. Zur *Bestimmung des S in organ. Substanzen* wird dieselbe mit rauch. HNO_3 und $AgNO_3$ im Schießrohre erhitzt, dann zur Trockne eingedampft und wie oben weiter behandelt. Ist Halogen zugegen, so kann man dasselbe nach dem Öffnen des Schießrohres abfiltrieren und im Filtrat den S wie vorhin bestimmen. *M.*

Willy Wobbe. Zum Nachweis von Salpetersäure in Schwefelsäure [2]). — Vf. erklärt Schneider [3]) gegenüber, daß das D. A. als Reagens auf HNO_3 das $FeSO_4$ beibehalten hat, da Diphenylamin bekanntermaßen auch mit anderen Stoffen als HNO_3 in ganz ähnlicher Weise reagiert wie mit HNO_3. Eine Erwiderung auf diese Mitteilung gibt Schneider [4]), zu der Vf. an gleicher Stelle seine Bemerkungen macht. *Tr.*

M. G. Levi. Beitrag zur elektrolytischen Darstellung der Persulfate [5]). — Es wird der *Einfluß der Temperatur* und des *Kathodenmaterials* auf die Ausbeute an Persulfat untersucht. Es ergab sich, daß sich die Ausbeute erst bei Temperaturen über 40° verringerte, womit im Einklang steht, daß sich eine 10%ige ammoniakalische Persulfatlösung auch erst über 40° zu zersetzen beginnt. Die Versuche wurden mit einem Zusatz von Chromat ausgeführt, welches nach Müller und Friedberger durch Bildung eines Chromoxyddiaphragmas an der Kathode die Reduktion des Persulfates verhindert. Die Bildung dieses Diaphragmas wird durch das Kathodenmaterial beeinflußt und es zeigte sich, daß Bleikathoden die schlechteste, Kohlenkathoden aber die beste Persulfatausbeute geben. Die physikalische Beschaffenheit der Anoden ist auch von Einfluß, wie ein Versuch mit alter und mit neuer Pt-Anode zeigte. Hingegen scheinen nicht zu große Unterschiede der anodischen Stromdichte keinen merklichen Einfluß auf die Ausbeute zu haben. Man kann also die Persulfatdarstellung ohne Diaphragma auch bei 30° mit Chromatzusatz ausführen, und zwar vorteilhaft mit Kohlenkathoden. *M.*

A. Seyewetz und P. Trawitz. Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Metalloxyde [6]). — Es wird die Einw. von Ammoniumpersulfat auf Oxyde und Peroxyde untersucht. Im ersten Falle kann Ammoniak frei werden unter Bildung des entsprechenden Metallpersulfates

---

[1]) Arch. Pharm. **241**, 159—160. — [2]) Apoth.-Zeitg. **18**, 738. — [3]) Daselbst, S. 636. — [4]) Daselbst, S. 756. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 427—428; Gazz. chim. ital. **33**, II, 81—89. — [6]) Bull. soc. chim. **29**, 868—873; Compt. rend. **137**, 130.

nach der Gleichung $(NH_4)_2S_2O_8 + 2MOH = M_2S_2O_8 + 2H_2O + 2NH_3$. Es kann sich jedoch auch ein Superoxyd bilden: $2Co(OH)_2 + 2H_2O + (NH_4)_2S_2O_8 = Co_2O_3 . 3H_2O + 2(NH_4)H . SO_4$. Auf diesem Wege läßt sich auch das Bleisuperoxyd bequem darstellen. Das Persulfat kann man auch noch mit dem Superoxyd reagieren, indem das Ammoniak unter Bildung von Stickstoff oxydiert wird. Das findet z. B. beim Nickelperoxyd und beim Kupferoxyd statt. $Ni_2O_3 + 2(NH_4)_2S_2O_8 = 2NiSO_4 + 2(NH_4)H . SO_4 + 3H_2O + 2N$ bzw. $2CuO + 3(NH_4)S_2O_8 = 2H_2O + 2CuSO_4 + 4(NH_4)H . SO_4 + 2N$. Kocht man Mangansuperoxyd mit Ammoniumpersulfat, so färbt sich die Lsg. allmählich violett unter Bildung von Übermangansäure. Mittels dieser Rk. kann man Mangan noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 nachweisen. Chromsesquioxyd wird in Chromsäure oxydiert, während sich die Sesquioxyde des Eisens, Aluminiums und die Peroxyde des Hg, Pt, Bi und Ce unter Sauerstoffentwickelung zu Sulfaten umwandeln. *M.*

C. Marie und L. J. Bunel. Bestimmung von Persulfaten [1]. — Um Alkalipersulfate titrimetrisch zu bestimmen, löst man 0,3 bis 0,4 g Substanz in 100 ccm H_2O auf, neutralisiert mit Methylorange als Indikator, fügt 2 ccm Methylalkohol hinzu, erhitzt dann fünf Minuten auf 70 bis 80° und kocht die Lsg. zehn Minuten. Nach dem Abkühlen wird die saure Lsg. gegen Natron titriert. Beim Kochen des Persulfates tritt folgende Zersetzung ein: $K_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + K_2SO_4 + O$. Der freiwerdende Sauerstoff oxydiert den Methylalkohol zu Aldehyd. *M.*

D. Vitali. Beitrag zum Studium der Persulfate in analytischer Hinsicht [2]. — Kaliumpersulfat wird durch Luftfeuchtigkeit und auch durch Alkohol unter Bildung von Kaliumsulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff zersetzt, der wie Ozon bzw. aktiver Sauerstoff reagieren soll. Diese Zers. wird durch Einw. von $K_2S_2O_8$ auf Metallsalzlsgg. in der Wärme hervorgerufen. Bei Ba- und Sr-Salzen fällt das Sulfat unter Sauerstoffentwickelung aus, während sich aus Pb- und Mn-Salzen die Superoxyde bilden. Bei Metallchloriden bildet sich häufig Chlor, wohl infolge der Einw. der Salzsäure, welche aus dem Chloride und der aus dem zersetzten Persulfate resultierenden H_2SO_4 entsteht, auf den Sauerstoff. Diese Rkk. können zum Nachweise der Persulfate dienen. Durch Persulfate werden teilweise auch Alkaloide gefällt, so daß im käuflichen Chininsulfat etwa andere beigemischte Alkaloide erkannt werden können. Besonders charakteristisch ist das Strychninsalz $H_2S_2O_8 . (C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 . H_2O$. Dieses Salz fällt noch bei einer Verdünnung von 1 : 100000 aus und zers. sich in der Hitze. Es löst sich in konz. HNO_3 und HCl, sowie in verd. H_2SO_4. Die Farbenreaktionen, welche durch Einw. von Persulfat auf Alkaloide, in konz. H_2SO_4 gelöst, bei gelindem Erwärmen entstehen, sind tabellarisch zusammengestellt. Ferner wird noch das Verhalten von Ferro- und Ferricyankalium gegen Persulfat besprochen und gezeigt, daß es ebenso wie H_2O_2 mit $K_2Cr_2O_7$, Äther und H_2SO_4 die bekannte Blaufärbung gibt. Eine *quantitative Bestimmung des Persulfats* ergibt sich daraus, daß sich 1 Mol. $H_2S_2O_8$ in 2 Mol. H_2SO_4 zers. Ferner kann man eine gewogene Menge Persulfat so lange mit

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 930—933. — [2]) Boll. chim. farm. 42, 273—286; Ref. Chem. Centr. 1903, I, S. 312—313.

überschüssiger titrierter Na_2CO_3-Lsg. kochen, bis keine Spur mehr durch Strychninnitrat (Trübung) oder Guajaktinktur (Blaufärbung) nachweisbar ist. Dann wird zur Trockne eingedampft, geglüht und in wäss. Lsg. mittels Methylorange zurücktitriert. Die Rk. ist: $K_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + K_2SO_4 + O$ und dann $H_2SO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$. Man kann das Persulfat auch durch Strychnin fällen und auf einem konstanten Filter wägen, wobei eventuell die Löslichkeit des Strychninpersulfats zu berücksichtigen ist. *M.*

Martin Mugdan. Über die Geschwindigkeit der Umwandlung von Überschwefelsäure in Carosche Säure und über die Formel der letzteren [1]). — Die Umwandlung der Überschwefelsäure in die Carosche Säure geht in Schwefelsäurelösung in bequem verfolgbarer Zeit vor sich. Die entstandene Carosche Säure macht aus KJ Jod frei, welches rasch titriert wurde, während die Gesamtmenge beider Säuren durch $FeSO_4$ bestimmt wurde. Setzt man die Konz. der Überschwefelsäure für verschiedene Zeiten in die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit einer monomolekularen Rk. ein, so erhält man für die Geschwindigkeitskonstante Werte, die nur wenig schwanken. Ein Zusatz von K_2SO_4 verzögert die Rk. Wenn die Rk. auch monomolekular verläuft, so können wir doch nicht die Reaktionsgleichung aufstellen: $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2S_2O_4 + H_2SO_5$, da der Caroschen Säure höchst wahrscheinlich die Formel $H_2S_2O_9$ zukommt. Dies wurde durch die Einw. auf KJ bestätigt. Da nach der ersten Formel das Verhältnis Jod : Aciditätsabnahme wie 1 : 1, im letzteren Falle aber 2 : 1, wurde hierdurch die Entscheidung zugunsten der Formel $H_2S_2O_9$ getroffen. *M.*

M. Mugdan. Zur Formel der Caroschen Säure [2]). — Infolge einer Mitteilung von Th. S. Price macht Vf. darauf aufmerksam, daß auch seine Versuche keine Entscheidung zwischen den Formeln $H_2S_2O_9$ und H_2SO_5 bringen. *M.*

Thomas Slater Price. Zusammensetzung der Caroschen Säure [3]). — Für die Carosche Säure kommen die Formeln $H_2S_4O_{14}$ und H_2SO_5, bzw. $2\,H_2SO_5 - H_2O = H_2S_2O_9$ in Betracht. In einer früheren Untersuchung hatte sich Vf. für H_2SO_5 entschieden. Er wiederholt seine Versuche, welche sich auf die Zunahme des Säuretiters bei der Einw. von Schwefelsäure auf Persulfat gründen, unter Vermeidung einiger Fehlerquellen, und kommt in Übereinstimmung mit Armstrong und Lowry zu dem Resultate, daß der Caroschen Säure die Formel H_2SO_5 (einbasisch) oder $H_2S_2O_9$ (zweibasisch) zukommt. *M.*

Selen. Tellur.

Julius Meyer. Atomgewicht des Selens [4]). — Die Wägung des Silbers im Silberselenit ergab die Zahl 79,2. *Bdl.*

F. Krafft und L. Merz. Sieden des Selens im Vakuum des Kathodenlichtes. Vgl. S. 327. *Bdl.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 719—721. — [2]) Daselbst, S. 980. — [3]) Chem. Soc. J. **83**, 543—550. — [4]) Habilitationsschrift Breslau.

G. Berndt. Das ultraviolette Funkenspektrum des Selens[1]). — Es wurde das *ultraviolette Spektrum des Selens* photographiert mittels eines großen Quarzspektrographen. Die Funken wurden zwischen Platindrähten von 1,2 mm Durchmesser erzeugt, auf welche Se aufgeschmolzen war. Der verwendete Induktionsapparat gab bei fünf Akkumulatoren Funken von 20 cm Länge. *M.*

Edmond van Aubel. Über die elektrische Leitfähigkeit des Selens bei Anwesenheit von mit Ozon behandelten Körpern[2]). — Läßt man Substanzen, die mit Ozon behandelt sind und von demselben angegriffen werden können, wie z. B. Kautschuk, Campher u. s. w., auf eine Selenzelle einwirken, so wird die elektrische Leitfähigkeit derselben erhöht. *M.*

Edmond van Aubel. Die Einwirkung von radioaktiven Körpern auf die elektrische Leitfähigkeit des Selens[3]). — Läßt man die Strahlen, welche von *Hydroperoxyd* und von *Terpentinöl* ausgehen, auf eine empfindliche Selenzelle wirken, so wird dadurch der elektrische Widerstand derselben ebenso herabgesetzt wie durch Einwirkung von Licht-, Röntgen- und Radiumstrahlen, wenn auch etwas langsamer. *M.*

A. B. Griffiths. Veränderung des elektrischen Widerstandes von Selen unter dem Einflusse gewisser Substanzen[4]). — Wenn man auf eine Selenzelle 15 Min. lang eine alkoholische Lösung gewisser Pflanzen- und Tierpigmente in 5 cm Entfernung einwirken läßt, so wird der elektrische Widerstand dieser Zelle ebenso wie durch Bestrahlung mit Licht, Radium u. s. w. herabgedrückt. Es scheint, als wenn die benutzten Pigmente derartige Strahlen aussenden. *M.*

Robert Marc. Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur[5]). — Vf. berichtet über *den elektrischen Widerstand von Selenzellen* verschiedener Konstruktion, welche er bei verschiedener Temperatur und bei verschieden gefärbtem Lichte untersucht hatte, ohne jedoch zu einer Erklärung der Erscheinungen etwas beitragen zu können. *M.*

B. Rathke. Über den Rettiggeruch erhitzten Selens[6]). — Wenn Selen vor dem Lötrohre auf Kohle erhitzt wird, so tritt bekanntlich ein charakteristischer Geruch nach faulen Rettigen auf, welcher von dem spurenweisen Auftreten von Selenkohlenstoff herrührt, da er sich nur beim Verbrennen des Selens auf Kohle zeigt und dem Geruch des *Selenkohlenstoffs* in äußerster Verdünnung sehr ähnlich ist. *M.*

B. Rathke. Nochmals das Schwefel-Selen[7]). — Die Kristalle, welche man durch fraktionierte Kristallisation einer Schwefel-Selenschmelze erhält, sind von Ringer[8]) als Mischkristalle der freien Elemente ausgesprochen worden. Diese Ansicht wird auf Grund früherer Untersuchungen des Vfs. zurückgewiesen. Die Kristalle, welche man mit stetig abnehmendem Selengehalt aus der Schwefelkohlenstofflsg. erhält, sind nicht isomorphe Mischungen von Selen und Schwefel, sondern bestehen aus mindestens zwei Verbindungen, welche die beiden

[1]) Ann. Phys. **12**, 1115. — [2]) Phys. Zeitschr. **4**, 808—809; Compt. rend. **136**, 1189—1190. — [3]) Phys. Zeitschr. **4**, 807—808. — [4]) Compt. rend. **137**, 647. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 459—474. — [6]) Ber. **36**, 600. — [7]) Daselbst, S. 594—599. — [8]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 183.

Elemente in verschiedener Proportion enthalten. Denn erstens ist freies Selen in CS_2 unlöslich, während es in den Mischkristallen eine viel größere Löslichkeit besitzt, und zweitens kann der Schwefel durch seine Löslichkeit im CS_2 sehr leicht von Se getrennt werden. Ferner erhielt Ringer durchaus nicht identische Lsgg., als er die Mischkristalle und gleiche Mengen S und Se in CS_2 auflöste, was auch nicht für seine Ansicht spricht. Wenn man die Mischkristalle als Gemische von S-Se-Verbindungen auffaßt, dann ist es auch erklärlich, warum S, welcher den Lsgg. hinzugefügt wurde, ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der Kristalle war. Die Erscheinungen, welche bei der dilatometrischen Untersuchung der Schmelzen beobachtet wurden, lassen sich auch durch die Rathkesche Ansicht annehmbar erklären, und ebenso stehen auch die Schmelzpunktskurven nicht mit dieser Auffassung im Widerspruch. *M.*

J. F. Smith. Notiz über Selen in Kohle[1]). — Verschiedene Proben von Yorkshirekoks enthielten bis 0,015 Proz. Se. *M.*

A. Gutbier und E. Rohn. Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Selens[2]). — Durch *unterphosphorige Säure* wird selenige Säure in saurer Lösung nicht nur bis zum elementaren Selen, sondern weiter bis zum Selenwasserstoff reduziert. In alkalischen Lösungen bildet sich jedoch kein H_2Se. Daher wird die Lösung von seleniger Säure, welche sich in einem Becherglase oder größeren Erlenmeyerkolben mit durchlochtem Uhrglase befindet, mit einigen Tropfen KOH alkalisch gemacht. Durch ein kleines Trichterchen, welches in dem Uhrglase steckt, gibt man nun einen Überschuß von unterphosphoriger Säure hinzu und kocht auf. Die zugesetzte Menge Säure muß durch das überschüssige Alkali ständig neutralisiert sein. Das während des Siedens der Lösung abgeschiedene schwarze, kristallinische Selen wird am besten durch einen Neubauerschen Platintiegel abfiltriert und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Da Selensäure durch unterphosphorige Säure nicht reduziert wird, so muß sie erst durch längeres Kochen mit konz. HCl in selenige Säure übergeführt werden. *M.*

G. Pellini und E. Spelta. Quantitative Bestimmung von Selen[3]). — Während Jannasch und Jul. Meyer die selenige Säure durch Hydrazin reduzieren und als Selen zur Wägung bringen, bestimmt Vf. das Volumen des Stickstoffs, welcher bei dieser Reduktion nach der Gleichung $N_2H_4 + SeO_2 = Se + 2H_2O + N_2$ entwickelt wird. *M.*

Arthur B. Lamb. Die Einwirkung von Acetylchlorid auf Selensäure[4]). — Bei Versuchen zur Darst. von Selensäureanhydrid prüfte der Vf. die Einw. von Acetylchlorid auf wasserfreie Selensäure in der Kälte und erhielt dabei unter lebhafter Rk. einen Nd. von *Selentetrachlorid.* *Bdl.*

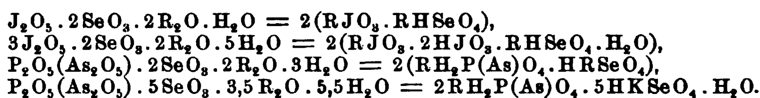
Julius Meyer. Über Phosphorselenverbindungen. — Vgl. diesen JB., S. 329. *Bdl.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 201. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 34, 448—452. — [3]) Gazz. chim. ital. 33, II, 89—91. — [4]) Amer. Chem. J. 30, 209—212.

Erich Müller. Die elektrolytische Darstellung der selensauren Alkalien[1]). — Wenn man durch eine Lsg. von seleniger Säure einen elektrischen Strom hindurchschickt, so findet an der Anode eine Oxydation unter Bildung von Selensäure statt, während ein Analogon zur Dithionsäure nicht auftritt. An der Kathode findet eine geringe Reduktion der selenigen Säure zu Selen statt, das sich teilweise auf der Kathode niederschlägt, teilweise in der Lsg. suspendiert ist. Eine Verhinderung der Reduktion durch Zusatz von Chromat ist nicht notwendig. Im Gegensatz zur selenigen Säure und den selenigsauren Alkalien werden die entsprechenden Tellurverbb. weitgehend zu Tellur reduziert. Ein gleiches Verhalten zeigte auch das Kaliumtellurat. Da Selen bei Gegenwart von Chromat aus seinen Sauerstoffsalzen nicht elektrolytisch reduziert wird, wohl aber das Tellur, so scheint es möglich, hierauf eine Trennungsmethode zu gründen. *M.*

R. F. Weinland und G. Barttlingck. Über Verbindungen von Selenaten mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten[2]). — Läßt man Lösungen von Selensäure zusammen mit Jodaten, Phosphaten oder Arsenaten kristallisieren, so erhält man Verbb. von Selenaten mit diesen Salzen, welche nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt sind:



$$J_2O_5 . 2SeO_3 . 2R_2O . H_2O = 2(RJO_3 . RHSeO_4),$$
$$3J_2O_5 . 2SeO_3 . 2R_2O . 5H_2O = 2(RJO_3 . 2HJO_3 . RHSeO_4 . H_2O),$$
$$P_2O_5(As_2O_5) . 2SeO_3 . 2R_2O . 3H_2O = 2(RH_2P(As)O_4 . HRSeO_4),$$
$$P_2O_5(As_2O_5) . 5SeO_3 . 3{,}5R_2O . 5{,}5H_2O = 2RH_2P(As)O_4 . 5HKSeO_4 . H_2O.$$

Bei der Darstellung der Jodate ist ein Überschuß von Selensäure anzuwenden, wobei wenig Alkali die zweite Form auftreten läßt. Die Salze kristallisieren alle gut. Das *Kaliumselenatmonojodat*, $J_2O_5 . 2SeO_3 . 2K_2O . H_2O$, wurde aus einer Lösung erhalten, welche Selensäure, Jodsäure und Kaliumhydroxyd im Verhältnis 6 : 1 : 6 enthält. Es ist luftbeständig, wird aber durch H_2O zersetzt. Das *Ammoniumselenatmonojodat* entsteht am besten, wenn die drei Komponenten im Verhältnis 8 : 1 : 7 stehen. Diese Verbindung verhält sich ebenso wie das Kaliumsalz. Das *Kaliumselenattrijodat*, $3J_2O_5 . 2SeO_3 . 2K_2O . 5H_2O$, erhält man beim Vermischen von 10 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure und 2 Mol. Kaliumhydroxyd. Im Gegensatz zum Kaliumtrijodat, das sich häufig auch aus diesen Lösungen ausscheidet, wird dies Salz beim Übergießen mit H_2O trübe, worauf Lsg. eintritt. Das *Rubidiumselenattrijodat* kristallisiert aus einer Lsg. von $7SeO_3$, $1HJO_3$ und $4RbOH$ aus, während das *Ammoniumselenattrijodat* aus $7SeO_3$, $1HJO_3$, $1NH_3$ sich nur bei bestimmter Konz. abscheidet. Die drei Trijodatsalze bilden Kristalle, welche einander ähnlich sind. Zur Gewinnung des *Kaliumselenatmonophosphats*, $P_2O_5 . 2SeO_3 . 2K_2O . 3H_2O$, konz. man eine Lsg. von $1SeO_3$, $2H_3PO_4$ und $2KOH$ auf dem Wasserbade. Das *Ammonium-* und das *Rubidiumsalz* werden ganz analog gebildet. Steigert man die Menge der Phosphorsäure bis zum Verhältnis 1 : 4 : 1, so resultiert das *Kaliumpentaselenatdiphosphat*, $P_2O_5 . 5SeO_3 . 3{,}5K_2O . 5{,}5H_2O$, das sich beim Übergießen mit H_2O ohne Trübung löst. Die Arsenate entsprechen in der Bildungsweise völlig den Phosphaten. Es wurden gewonnen das *Kaliumselenatmonoarsenat*, $As_2O_5 . 2SeO_3 . 2K_2O . 3H_2O$, die entsprechen-

[1]) Ber. 36, 4262—4266. — [2]) Daselbst, S. 1397—1404.

den *Rubidinm-* und *Ammoniumsalze*, und ferner das *Kaliumpentaselenat-diarsenat.* *M.*

Karl Seubert und Paul Koethner. Über das Atomgewicht des Tellurs. — Vgl. diesen JB., S. 17. *Bdl.*

Giovanni Pellini. Radioaktivität und Atomgewicht des Tellurs[1]). — Da die Stellung des Tellurs und des Jods im periodischen System ekanntlich nicht der Reihenfolge ihrer Atomgewichte entspricht, so ist möglich, daß das Tellur einen anderen Stoff enthält, welcher ihm ßerordentlich ähnlich ist, sich jedoch durch ein höheres Atomgewicht d durch Radioaktivität unterscheidet. *M.*

F. Krafft und L. Merz. Siedendes Tellur im Vakuum des K hodenlichtes. — Vgl. S. 327. *Bdl.*

R. W. Emerson MacIvor. Die gravimetrische Bestimmung des T rs[2]). — Es werden die gebräuchlichen Methoden der gravimetrisc Bestimmung des Tellurs besprochen. Nach der alten Methode von B elius wird die tellurige Säure aus salzsaurer Lsg. durch schweflige Sä als met. Te gefällt. Die Fällung ist nur unvollständig, wie von me ren Analytikern gezeigt worden ist. Diese Methode ist daher vo Brauner, Crane, Whitehead u. a. etwas modifiziert worden. F chs führt die Reduktion mittels SO_2 in Gegenwart von HJ aus. Di Methode ist schnell, der Niederschlag von met. Te läßt sich gut ab rieren und auswaschen. Crane benutzt Magnesium als Reduktionsmi l. Ein Haupteinwand gegen die Fällung des Tellurs als solches is e Oxydation, welche dasselbe erleidet. Die Gewichtszunahme durch O ation ist nach Morris und Fay selbst bei sorgfältigem Arbeiten 1 roz. Verfasser will eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode f Te ausarbeiten. *M.*

A. W. Emerson MacIvor. Über die gravimetrische Bestimmung Tellurs[3]). — Es wurden noch andere Tellurbestimmungsmethoden rüft. Bei der Fällung durch $SnCl_2$ erhält das Te stets etwas Sn, nso wie bei Anwendung von hydroschwefliger Säure sich etwas S det. Neben der Stolbaschen Reduktion durch Invertzucker kann n nach Gutbier (und Jannasch) auch Hydrazin und sein salzures Salz zur Fällung benutzen. Jedoch scheinen diese Methoden r der Reduktion durch SO_2 kaum Vorzüge zu besitzen. Die Fällung uß aus konz. und heißen Lsg. vorgenommen werden. Dabei ist zu eachten, daß das ausgefällte Te hartnäckig HCl und H_2SO_4 einschließt; uch die Sauerstoffabsorption muß in Betracht gezogen werden. *M.*

Giovanni Pellini. Quantitative Bestimmung des Tellurs durch Elektrolyse[4]). — Zur elektrolytischen Bestimmung des Tellurs löst man 0,1 bis 0,2 g TeO_2 in 5 ccm konz. Salzsäure auf, fügt dann 100 bis 120 ccm einer gesättigten Ammoniumtartratlösung hinzu und verdünnt in einer mattierten Platinschale auf 160 bis 170 ccm. Als Anode benutzt man einen spiralförmig gewundenen Platindraht. Die Stromdichte ist anfangs 0,02 Amp. und wird allmählich bei einer Spannung von 1,85 bis 2,2 Volt auf 0,014 vermindert. Die Temperatur der Lsg. beträgt 55 bis 65°. Um das Ende der Elektrolyse zu erkennen, nimmt

[1]) Gazz. chim. ital. **33**, II, 35—42. — [2]) Chem. News **87**, 17. — [3]) Daselbst, S. 163—165. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. **12**, II, 312—315.

man ungefähr 2 ccm heraus und versetzt kalt mit HCl und $SnCl_2$. Scheidet sich kein Te ab, was an einer mehr oder minder starken Braunfärbung zu erkennen ist, so ist die Elektrolyse beendigt. Hierzu sind durchschnittlich sieben bis neun Stunden erforderlich. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht mit kaltem, ausgekochten Wasser in einer Kohlendioxydatmosphäre. *M.*

Giovanni Pellini. Quantitative Trennung des Selens vom Tellur [1]. — Zur Trennung des Tellurs und Selens fügt man zu einer schwach salzsauren Lsg. der Dioxyde 50 bis 100 ccm einer gesättigten Ammoniumtartratlsg., erwärmt dann nach Zusatz von Hydrazinsulfat eine bis zwei Stunden lang auf 50 bis 60° und filtriert dann das reduzierte Selen ab. Hydrazinchlorhydrat ist hier unbrauchbar, da es auch Tellur mit ausscheidet. Das Tellur des Filtrates wird nun durch H_2S gefällt, abfiltrirt und ausgewaschen und mit rauchender HNO_3 behandelt. Nach dem Eindampfen wird in HCl gelöst, die Schwefelsäure ausgefällt und das Tellur durch Hydrazinchlorhydrat ausgefällt. *M.*

Victor Lenher und Winifred Titus. Doppelsalze des Tellurs mit Alkaloiden [2]. — Die Alkaloide verbinden sich mit Tellurchlorid und -bromid zu Salzen, welche sich vom Typus H_2TeCl_6 resp. H_2TeBr_6 ableiten. Die Chloride sind gelb, die Bromide rot und kristallisieren gut. Es wurden die Tellurchloride der chlorwasserstoffsauren Salze des Chinins, Cinchonins, Strychnins, Morphins, Theobromins und Brucins hergestellt und die entsprechenden Bromide des Chinins, Cocains, Brucins und Morphins. *M.*

A. Gutbier und F. Flury. Über das Verhalten der Tellurverbindungen bei dem Erhitzen mit Chlorammonium [3]. — Wenn man 1 Mol. TeO_2 oder Tellursäure mit 2, 4 und 6 Mol. NH_4Cl in einem einseitig geschlossenen, trockenen Glasröhrchen erhitzt, so färbt sich die Mischung gelb und orange, während sich ein weißes Sublimat bildet. Dann wird die Mischung schwarz, während die Farbe des Sublimats teilweise gelb und schwarz wird. Die drei Sublimate lassen sich leicht weitertreiben, während ein glänzender, zinnweißer, spröder Regulus von Te zurückbleibt. Zu diesen Zersetzungen eignet sich nur das Ammoniumchlorid, aber nicht die Ammoniumsalze anderer Säuren. Die Untersuchung der Sublimate ergab, daß ein Tl. der weißen Fraktion nur aus NH_4Cl bestand. Ferner wurde $TeCl_4$ isoliert, das wahrscheinlich als Zersetzungsprodukt des intermediär gebildeten $TeO_2 . 3HCl$ resp. $TeO_2 . 2HCl$ aufzufassen ist. Das schwarze Sublimat besteht nicht aus Te, sondern ist eine Doppelverbindung, der vielleicht die Formel $TeCl_2 . 2NH_3$ zukommt, während die Zusammensetzung des gelben Produktes noch nicht festgestellt werden konnte. *M.*

R. W. Emerson MacIvor. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Tellurdi- und Tellurtrioxydlösungen und einige Bemerkungen über die Tellursulfide [4]. — Vf. untersucht die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lsg. von Tellurdioxyd. Es fällt bekanntlich ein rötlichbrauner Niederschlag aus, welcher aus TeS_2 besteht und nach

[1] Gazz. chim. ital. **33**, I, 515—518. — [2] Amer. Chem. Soc. J. **25**, 730—732. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 152—157. — [4] Chem. News **87**, 209—210.

einiger Zeit in Te und S zerfällt, der durch CS_2 extrahiert werden kann. Trotz dieses Zerfalles kann in der Analyse dieser Niederschlag gewogen und als TeS_2 zur Berechnung herangezogen werden. Läßt man H_2S auf K_2TeO_3 einwirken, so fallen nach Berzelius nur zwei Drittel des Te als TeS_2 aus, während der Rest als $K_2S.TeS_2$ in Lsg. bleibt. Das abgeschiedene TeS_2 zerfällt nach kurzer Zeit in seine Elemente, während aus der alkalischen Schwefeltellurlsg. unter dem Einflusse der Luft Te und S abgeschieden werden. Auf Tellursäure wirkt H_2S in der Kälte nicht ein. In der Wärme scheidet sich nach längerer Zeit ein Gemisch von Te und S im Verhältnis Te : 3 S ab. Tellur und Schwefel lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, ohne daß eine Verbindung resultiert. *M.*

Argongruppe.

Ch. Moureu. Über einige Quellen mineralischer Gase[1]). — Vf. hat fünf neue Mineralgasquellen von den Pyrenäen untersucht. Es sind dies die Quellen von Peyré d'Ogeu, Nehe oder Fontaine-Claude, de Dax, Trou des Pauvres, Vieille d'Eaux Bonnes und St. Augustin bei Panticosa. Alle die untersuchten Gase waren reich an N, enthielten geringe Mengen von O und CO_2, sowie Argon. Letzterer Bestandteil war durchschnittlich in einer Menge von 1 bis 1,5 Proz. zugegen, die Quelle von Vieille d'Eaux Bonnes enthielt 1,8 Proz. (Argon und Helium). Vf. ist bezüglich der Herkunft des Argons der Ansicht, daß es nur unterirdischen und nicht atmosphärischen Ursprungs sein könne. Bei der heliumhaltigen Quelle von Vieille konstatierte Vf. im Gasspektrum verschiedene Linien, die weder dem Argon noch dem Helium angehörten und die später identifiziert werden sollen. *Tr.*

Henri Moissan. Über die Anwesenheit von Argon in den Gasen der Quelle Bordeu à Luchon und über die Gegenwart von freiem Schwefel in dem Schwefelwasser der Grotte, sowie in den Inhalierdämpfen[2]). — Das Gas der genannten Quelle, deren Temperatur 44° beträgt, enthält keine CO_2, nur Spuren von O, und besteht in der Hauptsache aus N (96,22 Proz.), Methan (1,22 Proz.) und Argon (2,56 Proz.). Helium konnte nicht erkannt werden. Das Wasser der Schwefelquelle der Grotte zeigt die Temperatur 59°, es besitzt besondere therapeutische Eigenschaften und wird deshalb inhaliert. Dieses Wasser enthält S in Lsg., die zum Inhalieren dienenden Dämpfe weisen eine sehr geringe Menge H_2S und SO_2 auf, sowie etwas Schwefeldampf. Letzterer stammt aus drei verschiedenen Quellen: 1. von der langsamen Oxydation von H_2S, 2. von der Rk. zwischen H_2S und SO_2 und 3. vom Verdampfen des im Wasser gelösten Schwefels. Dieser S-Dampf kann beim Inhalieren entweder antiseptisch wirken oder infolge seiner Assimilation. *Tr.*

August Becker. Über die Darstellung von Argon mittels elektrischer Funken[3]). — Wenn die NaOH bei der N-Entfernung mittels des elektrischen Funkens in der bekannten Weise eine günstige Absorption des Stickoxyds herbeiführen soll, so muß man die NaOH nach

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 204—208. — [2]) Daselbst, S. 437—442. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 600—602.

Art eines Springbrunnens den Funken umspülen lassen. Um dieses komplizierte Arbeiten zu vermeiden, hat Vf. einen neuen Apparat geschaffen, der sich für Dauerarbeit eignet und die Herstellung beliebiger Argonmengen mit völliger Sicherheit, wenn auch etwas geringerer Ausbeute, ermöglicht. Das Funkengefäß ist durch Messingröhren ersetzt, in denen der Funken übergeht, während das Gas in kontinuierlichem Strome an der Funkenstrecke vorbeifließt, in kleinen Blasen in ein Gefäß mit NaOH gelangt und nach der Befreiung von Stickoxyden in ein zweites Gasometer eintritt. Als Stromquelle diente ein Öltransformator, dessen Sek.-Pole bis zu 30000 Volt geben konnten. Die Luft muß möglichst vollständig am Funken vorbeiströmen mit einer derartigen Geschwindigkeit, daß eine Rückwärtszersetzung ausgeschlossen ist, ein zu schnelles Vorbeiführen aber vermieden wird. Die Menge der gebildeten Salpetersäure war der Funkenlänge proportional. Um die Schlagweite des Transformators auszunutzen, wurden zwei Funkenapparate angewendet. Bei Benutzung von gleichen Teilen Luft und O betrug mit zwei Funkenapparaten die mittlere Absorption 8 l pro Stunde. *Tr.*

H. Moissan und A. Rigaut. Neue Bereitung von Argon[1]). — Da Ca bei Dunkelrotglut sich mit N zu Ca_3N_2 und mit H zu CaH_2 vereinigt, das bei 500° nicht dissoziierbar ist, so haben Vff. versucht, diese Eigenschaften des Ca für die Argonbereitung zu verwerten. Sie entziehen zunächst der Luft mittels Cu den O, reichern dann das Gas an Argon an, indem sie den getrockneten N zwei Röhren passieren lassen, die mit einer Mischung von 5 Tln. feinem Kalkpulver und 3 Tln. Mg-Pulver gefüllt und zur Rotglut erhitzt sind. Vff. erhielten so einen N. mit etwa 10 Proz. Argon und bereiteten hieraus durch zweimalige Reinigung das Argon wie folgt. Der Gasrest wurde bei der zweiten Reinigung zunächst wieder durch ein mit obiger Mischung gefülltes Rohr, sowie ein zweites Rohr geschickt, welches vier Nickelschiffchen enthielt, die mit 3 bis 4 g krist. met. Ca beschickt waren. Die Röhren werden zur Dunkelrotglut erhitzt. Nach drei Stunden war auch dieser Gasrest schließlich von den letzten N- und H-Resten befreit. Es läßt sich, wenn zwei Personen gleichzeitig die versch. Phasen der Bereitung ausführen, in 12 Stunden 1 l Argon gewinnen. *Tr.*

K. Prytz. Ein Verfahren zur Darstellung größerer Mengen von Argon[2]). — Vf. benutzt zur Entfernung von O und N einen geschlossenen Kreis von Röhren; in diesen ist eingeschaltet ein Kolben mit zwei entgegengesetzt angebrachten Tuben, ein größeres, mit etwa 130 g Mg gefülltes Stahlrohr, ein kleineres Rohr mit Mg, sowie eine Schlauchpumpe, die ohne Ventile einen kontinuierlichen Strom erzeugt. Die beiden Mg-Röhren liegen in Verbrennungsöfen, außerdem enthält der Apparat Absorptionsröhren für H_2O, CO_2 und H. Der Röhrenkreis ist an einer Stelle durch ein mit Cu gefülltes Rohr mit der freien Luft in Verbindung. Man erhitzt zuerst das Cu- und das Mg-Rohr und bringt die Pumpe in Gang, das den Kolben und die Mg-Röhre enthaltende Gas passiert das glühende Mg, es findet eine fortlaufende Absorption von O und N statt. Das Gas des Röhrenkreises wird somit

[1]) Compt. rend. 137, 773—777. — [2]) Ber. Phys. Ges. 1903, S. 206—207.

immer argonreicher. Um schließlich die letzte N-Menge zu entfernen, wird die Verbindung mit der Außenluft unterbrochen und die Zirkulation im geschlossenen Stromkreise ausgeführt, indem man das größere Mg-Rohr aus- und das kleinere einschaltet. In weniger als acht Stunden ließen sich so 50 l Luft verarbeiten und etwa $^1/_2$ l Argon isolieren. *Tr.*

Henri Moissan. Über die Bestimmung des Argons in der atmosphärischen Luft [1]). — Da, wie bekannt, bei Anwendung eines Gemisches von Mg und CaO, bei der Absorption des N infolge einer geringen Feuchtigkeitsmenge sich leicht mehr oder weniger H bilden kann, so hat Vf. die Eigenschaft des metallischen Ca, welches ein beständiges Hydrür zu bilden vermag, zur Argonbestimmung in Luft verwertet. Die Gase wurden in Flaschen gesammelt, die mit H_2O gefüllt waren, welches mit den Gasen der Luft gesättigt war. Der zur Argonbestimmung dienende Meßapparat konnte etwa 1 l Luft fassen und stand mittels einer Pumpe mit zwei Röhren in Verbindung, von denen die eine CaO + Mg, die zweite 1 g Ca in sehr kleinen Kristallen enthielt. Beide Röhren wurden zur Dunkelrotglut erhitzt. Die Absorption von O und N vollzieht sich rasch, man muß den Zutritt regulieren und läßt die Gase während drei Stunden die Ca-Rohre passieren. Der Gasrest wird dann in einem graduierten Rohre gemessen. An einer großen Anzahl von Proben ergab sich, daß der Argongehalt in der Luft von großer Konstanz ist. Im Innern des Kontinents für Höhen von 0 bis 5800 m schwankte der Argongehalt zwischen 0,932 bis 0,935 ccm pro 100 ccm Luft. Die Proben, welche von der Oberfläche versch. Meere stammen, enthielten mehr Argon, doch blieb auch hier der Argongehalt in denselben Grenzen. Eine einzige, vom Atlantischen Ozean stammende Probe zeigte 0,9492. *Tr.*

M. W. Travers und A. Jaquerod. Über die Darstellung von reinem Helium und Neon und Dampfdrucke, kritische Temperatur und Siedepunkt des letzteren. — Vgl. diesen JB., S. 295. *Bdl.*

C. C. Baly. Die Spektren von Neon, Krypton und Xenon [2]). — Vf. hat die Gase in Vakuumröhren gefüllt und das glühende Gas in einem kapillaren Teile der Länge nach durch ein Quarzfenster beobachtet. Beleuchtet wurden die Gase vermittelst der Entladung eines Induktionsapparates und zwar bei erniedrigtem Druck. Das bei den Versuchen verwendete Beugungsgitter hatte eine Brennweite von 10 Fuß und 14,438 Linien pro Zoll. Die Elektroden waren von ganz besonderer Konstruktion, damit sie der Heizwirkung widerstehen konnten. Alle Gase geben helle Linienspektren, Neon bildet ein einziges Spektrum, während Krypton und Xenon zwei Spektren liefern, und zwar eins bei gew. Entladung, das andere, wenn eine Leydener Flasche und eine Funkenstrecke eingeschaltet wird. 40 Linien von schwacher Intensität sind den im letzteren Falle von Krypton und Xenon gelieferten Spektren gemeinsam, was möglicherweise auf das Vorhandensein eines weiteren Elementes von höherem Atomgewichte in derselben Reihe schließen läßt. Bei Krypton können die Linienspektren je nach dem wechselnden Drucke diffus oder scharf definiert sein. Von den

[1]) Compt. rend. **137**, 600—606. — [2]) Physik. Zeitschr. **4**, 799—801.

einzelnen Spektren sind die Wellenlängen, sowie Intensitäten der Linien am Schlusse der Arbeit zusammengestellt. Die Gesamtzahl der in den fünf Spektren gemessenen Linien beträgt bei Neon 164, bei Krypton I und II 74 bzw. 700, bei Xenon I und II 92 bzw. 1370. Davon sind 17 Linien den beiden Kryptonspektren und 7 denen des Xenons gemeinsam. *Tr.*

William Ramsay. Ein Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in atmosphärischer Luft zu bestimmen[1]). — Vf. hat große Mengen Luft im Hampsonschen Verflüssiger verdichtet und hierbei zunächst die Verluste von Luft infolge von Verdampfung während der Operation zu etwa 6 Proz. ermittelt. Weitere Versuche lehrten, daß das Argon in dem verflüssigten Teile der Luft sich anreichert, nahezu das Doppelte der in Luft enthaltenen Argonmenge ergibt. Es wurde nun weiterhin die flüssige Luft, die von der Verflüssigung von 6 Proz. von 191,1 kg gasförmiger Luft resultierte, bei 250 mm und etwa — 195° destilliert. Der Zweck des Destillierens bei so niederer Temperatur war, den Dampfdruck von Krypton und Xenon in der flüssigen Luft zu erniedrigen und ihre Verflüchtigung zu verhindern. Der Gasrest wurde dann über erhitztes Cu geleitet, um O zu entfernen, es verblieben dann etwa 50 l Gas, die durch Mg von N befreit wurden. Das resultierende rohe Argon entsprach 12,5 l = 21,3 g und wurde nun nach dem Verflüssigen durch wiederholte Destillation methodisch fraktioniert. Es ergab sich schließlich, daß von 191,1 kg Luft, die den Verflüssiger passiert, 11,3 kg verflüssigt waren; diese enthielten 21,3 g Argon, die Gesamtmenge des Kryptons betrug 0,0028 g, die des Xenons 0,0005 g. Dem Gewicht nach ist 1 Tl. Krypton in etwa 7000000 Luft, dem Volumen nach in 20000000 enthalten, Xenon ist 1 Tl. in 40000000 bzw. 170000000 Luft enthalten. Für D. des reinen Kryptons ergab sich, bezogen auf O = 16, der Wert 40,81, das Atomgewicht ist demnach 81,62. *Tr.*

Stickstoff.

Leopold Spiegel. Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen. Mit eingedruckten Abbildungen. 8°, IX und 912 Seiten. Braunschweig 1903. Friedrich Vieweg und Sohn. Preis geheftet 20 Mark, gebunden 22 Mark. — In dem vorliegenden Werke haben wir eine sehr wertvolle Bereicherung des wissenschaftlichen Rüstzeugs zu begrüßen. Es erscheint zunächst unwahrscheinlich, daß über den Stickstoff ein so umfangreiches Handbuch geschrieben werden könne, ohne daß der Autor weitschweifig wird. Es umfaßt das Werk aber nicht nur die anorganischen Stickstoffverbb., sondern auch die organischen. Wenn auch über diese Verbb. schon der Beilstein und die großen Handbücher der organischen Chemie, Roscoe-Schorlemmer und Meyer-Jacobson, erschöpfende Auskunft geben, so erhält man doch durch die Betrachtung dieser Verbb. als Derivate des Ammoniaks, der Salpetersäure, des Stickoxyduls u. s. w. näheren Aufschluß über die Eigenschaften des wichtigen Elementes als durch die übliche Darstellung, bei

[1]) Lond R. Soc. Proc. **71**, 421—426; Zeitschr. physik. Chem. **44**, 74—80.

der der Kohlenstoff im Mittelpunkt des Interesses steht. Es werden hierdurch die organischen Verbb. mit den anorganischen in anregender Weise verknüpft und das Werk bietet dadurch mehr, als auch das ausführlichste Handbuch der anorganischen oder der organischen Chemie bieten könnte. Übrigens nehmen die organischen Verbb. keineswegs den größeren Teil des Werkes ein. Von der Möglichkeit, über die Eigenschaften der Glieder homologer Reihen durch Tabellen auf kurzem Raum zu berichten, hat der Vf. hier sehr zweckmäßigen Gebrauch gemacht. Für den Anorganiker ist die Chemie des Stickstoffs durch die Entdeckung des Argons, des Hydrazins, der Stickstoffwasserstoffsäure, der Nitride, der Metallamine, der Metallammoniumkörper u. s. w. in letzter Zeit besonders interessant geworden. Die große Neigung des Ammoniaks, Bestandteil komplexer Verbb. zu werden, desgleichen die analoge Neigung des Cyans, Rhodans u. s. w. beschäftigen gleichmäßig Anorganiker und Physikochemiker. Hier bietet das Handbuch reiches Material, das durch die eigenen, sehr plausiblen oder doch diskutablen Anschauungen des Vf. belebt wird. *Bdl.*

K. Charitschkow. Über die Anwendung der Dumasschen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Gasgemischen[1]). — Wir besitzen keine Methode, um in Feuerungs- und Generatorgasen den Stickstoff allein zu bestimmen, sondern wir müssen stets erst die Menge aller anderen vorhandenen Gase ermitteln. Häufig kommt es aber, wie im Dawson-Gas, nur auf die Menge des Stickstoffs an, um einen richtigen Gang der Generatoren zu kontrollieren. Vf. verwendet zu diesem Zweck mit großem Erfolg die Dumassche Verbrennungsmethode, wobei das Verbrennungsrohr durch ein für technische Analysen bequemeres Eisenrohr ersetzt wird und die Kohlensäure in einem besonderen Rohr entwickelt wird. Das zu analysierende Gasgemisch wird aus einer Bürette durch das mit Kupferoxyd gefüllte Rohr geleitet, wobei sämtliche Bestandteile zu Kohlensäure und Wasser verbrennen. Der resultierende Stickstoff wird in einem Schiffschen App. über Kalilauge aufgefangen. Zur Sicherheit empfiehlt es sich, den Prozeß mit demselben Gas zu wiederholen, auch ist es von Vorteil, dem Gasgemenge ein wenig Sauerstoff hinzuzufügen. Vergleichende Untersuchungen, in Hempelschen Pipetten ausgeführt, gaben übereinstimmende Resultate. *Kpn.*

A. Lidow. Über die Okklusion von Stickstoff und gasförmiger Stickstoffverbindungen durch metallisches Mangan[2]). — Mangan okkludiert in glühendem Zustande den N leichter als Mg, während die analogen Elemente Fe, Cr und Al diese Eigenschaft nicht besitzen. Gemenge von Mn mit CaO nehmen im Gegensatz zu Mg + CaO nur wenig N auf. Gasförmige Stickstoffverbb. wie Cyan werden ebenfalls energisch okkludiert. Da das metallische Mn keinen Kohlenstoff enthält, kann es in gleicher Weise wie Mg zum Nachweis des C in Gasen verwendet werden. *Kpn.*

Frank. Die Nutzbarmachung des freien Stickstoffs der Luft für Landwirtschaft und Industrie[3]). — Vf. gibt einen Überblick über den wachsenden Bedarf an N-haltigen Düngemitteln, indem er hierbei das

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 411—416. — [2]) Daselbst, S. 1238. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 536—539.

Knochenmehl, den Peruguano, den Chilisalpeter und die Ammonsalze, die als Nebenprodukt in den Gasanstalten auftreten, berücksichtigt. Es werden dann weiterhin all die verschiedenen Versuche erwähnt, welche bezweckten, den N der Atmosphäre zu verwerten. Im Anschluß hieran berichtet Vf. über eigene Versuche, die zur Erreichung desselben Zweckes ausgeführt wurden. Besonders glatt gehe die Anlagerung von N an BaC_2, wobei $Ba(CN)_2$ resultiere. CaC_2 schien weniger geeignet zur N-Aufnahme. Es zeigte sich, daß nicht $Ca(CN)_2$ entsteht, sondern dieses unter C-Abspaltung Calciumcyanamid liefert. $CaC_2 + 2N = CaCN_2 + C$. Calciumcyanamid, sowie das hieraus dargestellte Cyanamid geben beim Erhitzen mit H_2O unter Druck glatt NH_3 gemäß den Gl. $CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$ und $CN_2H_2 + 3H_2O = (NH_4)_2CO_3$. Hiernach mußte ein aus Carbid und Carbidgemischen durch Absorption von N entstandenes rohes Calciumcyanamid für die Pflanzenernährung ein brauchbares N-Düngemittel liefern. Bei entsprechenden Kulturversuchen ergab sich, daß der in Form von $CaCN_2$ gegebene N in seiner Wirkung der gleichen N-Menge, welche in Form von Ammonsalzen verwendet wurde, äquivalent ist. Der N-Gehalt des Calciumcyanamids oder Kalkstickstoffs schwankt von 14 bis 22 Proz. *Tr.*

F. Rothe. Zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs [1]). — Bezugnehmend auf Mitteilungen von Erlwein [2]) und Frank [3]) betont Vf., daß er 1898 ohne jede Mitwirkung von Frank und Caro erkannt habe, daß $CaC_2 + N_2 = CaN_2C + C$. Ferner habe er gezeigt, daß die Aufnahme des N durch ein Carbonat- bzw. Oxydgemisch der Erdalkalien mit Kohle bei entspr. Temp. nicht unter Cyanid-, sondern unter Dimetallcyanamidbildung erfolgt, $BaCO_3 + 3C + N_2 = BaN_2C + 3CO$. Den Mitteilungen Franks gegenüber sucht sich Rothe die Priorität zu wahren und gibt eine kurze Entw. der durch Geschäftsakten belegten Verhältnisse. Auf diese Auslassungen Rothes gibt Frank [4]) in einem Nachwort eine Antwort. *Tr.*

H. Freudenberg. Bemerkungen zu dem Vortrag des Herrn Dr. Frank: Zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs [5]). — Vf. teilt im Anschluß an die Mitteilungen von Rothe und von Frank mit, daß die Eigenschaft des Calciumcarbids, N aufzunehmen, von ihm zuerst konstatiert sei. Auch habe er zuerst nachgewiesen, daß hierbei kein Cyanid, sondern nur unschädliche Cyanamidverbb. gebildet würden. Vf. hat auch ferner zuerst Versuche gemacht, um die Verwendung eines solchen Produktes als Düngemittel zu prüfen. *Tr.*

F. Rothe. Zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs [6]). — Vf. antwortet von neuem auf die Ausführungen von Frank [7]) und sucht diesem gegenüber seine Prioritätsansprüche aufrecht zu erhalten. *Tr.*

Ernst Täuber. Beiträge zur stickstoffübertragenden Wirkung des Eisens [8]). — Vf. berichtet über früher ausgeführte Versuche, bei denen N aus Luft oder NO_2NH_4 bereitet, durch ein zur mittleren Rotglut erhitztes Rohr geleitet wurde, in dem feines Fe-Pulver mit verschiedenen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 658—659. — [2]) Daselbst, S. 520—522, 530—533. — [3]) Daselbst, S. 536—539. — [4]) Daselbst, S. 659. — [5]) Daselbst, S. 753. — [6]) Daselbst. — [7]) Daselbst, S. 658. — [8]) Chem. Ind. J. **26**, 26—27.

Reaktionsmischungen enthalten war. Als solche wurden 1. Kohle verschiedener Art, wie Zuckerkohle, Lampenruß, verkohlte Sägespäne, Steinkohle, Koks, ferner 2. calcin. Soda oder Pottasche benutzt. Das pulverförmige Fe war von versch. Reinheit. Von Kohle erwies sich Holzkohle, von cyanbindenden Substanzen Soda oder Pottasche am wirksamsten. Am günstigsten wirkte eine Mischung, die aus 3 Tln. Sägespänen nach dem Durchtränken mit 1 Tl. Na_2CO_3 und möglichst vollständiger Verkohlung bereitet worden war. Koks gab wechselnde Resultate, Steinkohle ungünstige. Nimmt man dreimal soviel Soda als Fe, so sind die Ergebnisse am besten, kleinere Mengen Fe geben weniger Cyanid, größere nicht mehr. Die größere oder geringere Reinheit des N ist für den Prozeß von wesentlichem Einfluß. Atmosph. N wirkt nicht so gut, wie solcher, der aus NO_2NH_4 bereitet ist, wahrscheinlich sind bei letzterem die Resultate günstiger infolge einer Beimengung. Die Temperatur ist am vorteilhaftesten bei dunklerer oder mittlerer Rotglut. Nicht aufgeklärt ist, daß, wenn mit denselben Substanzen in mehreren Schiffchen hintereinander gleichzeitig Versuche ausgeführt wurden, recht wechselnde Ausbeuten entstanden. In einigen Fällen können mehr als 25 Proz. der verarbeiteten Soda in NaCN umgewandelt werden, in der Regel beträgt jedoch die Ausbeute etwa 10 Proz. *Tr.*

Hermann Charles Woltereck. Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak. [D. R.-P. Nr. 146712][1]). — Ein mit Wasserdampf mehr oder weniger gesättigtes Gemenge eines freien Wasserstoff enthaltenden Gases (Leuchtgas, Wassergas) mit Sauerstoff und Stickstoff bzw. Luft wird über ein etwa zur Dunkelrotglut erhitztes, als Sauerstoffträger geeignetes Metalloxyd (Eisenoxyd) geleitet. *Op.*

W. Muthmann und H. Hofer. Über die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme[2]). — Die Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Flammenbogen, die man in Amerika zur Darstellung von HNO_3, bzw. Nitraten und Nitriten aus Luft praktisch zu verwerten gesucht hat, suchen Vff. wissenschaftlich aufzuklären. Sie berichten über quantitativ ausgeführte Versuche, bei denen sie mittels Transformators hochgespannte elektrische Ströme auf Luft einwirken ließen. Es ergab sich, daß die Menge der gebildeten Salpetersäure bis zu einem gewissen Grade proportional der Luftstromgeschwindigkeit ist und durch Zusatz anderer Gase (z. B. Halogen) eine Verbesserung nicht erzielt werden konnte. Weitere Versuche bezweckten die Messung der Flammentemperatur. Die einzelnen Tle. der Flammen hatten Temperaturen von 1000, 1400 und mehr als 1800°. Die Temperaturmessung erfolgte teils durch Pyrometer, teils durch Messung der Dissoziation der Kohlensäure in dem gleichen Apparat. Die Tabellen von Le Chatelier gestatten die Berechnung der Temperatur aus dem Dissoziationsgrad. Bei kleiner Flamme ist die Stickoxydausbeute größer, was der höheren Temperatur zuzuschreiben ist. Die Wirkung der elektrischen Flammen beruht rein auf der Temperaturerhöhung. Die endotherme Rk. $N_2 + O_2 = 2NO - 43200$ cal. muß bei steigender Temperatur zunehmen. Das in der Flamme gebildete Stickoxyd wird schnell der Einwirkung der höheren Temperatur entzogen und es wird dadurch das Temperatur-

[1]) Patentbl. **24**, 1758. — [2]) Ber. **36**, 438—453.

gebiet, bei dem eine Zersetzung des Stickoxyds mit meßbarer Geschwindigkeit stattfinden müßte, so schnell durchschritten, daß die Zusammensetzung des Gasgemisches sich wenig ändert. Daß es sich um ein Gleichgewicht handelt, geht daraus hervor, daß Stickoxyd in der elektrischen Flamme zum größten Teil in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Man könnte die Ökonomie des Verfahrens vielleicht durch bessere Ausnutzung der elektrisch gelieferten Wärme nach dem Gegenstromprinzip günstiger gestalten. Die elektrische Energie für die Bildung von 1 kg Salpetersäure aus Stickstoff und Luft auf diesem Wege würde 16 Pf. kosten, während 1 kg Salpetersäure aus Chilesalpeter 70 Pf. kostet. Zur Erwärmung der nicht in Rk. tretenden Luft braucht man das 16fache der Energie, die bei der Bildung des Stickoxyds verschluckt wird. Wendet man statt Luft das stöchiometrische Gemenge, $N_2 + O_2$, an, so wird die Energieausbeute günstiger. Komprimierte Luft scheint bessere Ausbeuten zu geben. Eine technische Verwendung des Verfahrens erscheint nicht ausgeschlossen. *Bdl.*

F. von Lepel. Die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch elektrische Entladungen[1]). — Vf. ist bei seinen Versuchen zu denselben Ergebnissen, obwohl auf anderem Wege wie Muthmann und Hofer[2]) gelangt. Auch er hält den Flammenbogen zweckmäßiger als Funkenentladung. Ferner sei die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd schon bei ziemlich niederer Temperatur vollständig und er vermeide deshalb zu hohe Temperaturen. Kurze Zeitdauer der Entladungswirkung auf die Luft habe er als zweckmäßig erkannt und er habe sich auch, wie die genannten Autoren, der Absorptionstürme bedient. Kürzere Aureolenfunken ließen ihn eine bessere Ausbeute erzielen als lange. Statt hochgespannten Wechselstroms bediente sich Vf. des Gleichstroms. Eine Auswahl des Elektrodenmaterials sei nötig und führe die Nichtbeachtung der richtigen Stromrichtung zu Versuchsfehlern, auch sei die in den Entladungsapp. eingeführte Fl. von Einfluß auf die Ausbeute von Salpetersäure. *Tr.*

Laurent Naudin. Historisches über die Bindung von gasförmigem atmosphärischem Stickstoff durch den Boden und die Pflanzen[3]). — Es handelt sich in dieser sehr umfangreichen Arbeit um einen historischen Überblick über alle Arbeiten, die eine Beantwortung der Frage: „Kann der freie N der Luft für die Ernährung der Pflanzen verwertet werden", zum Gegenstand haben. Vf. wendet sich, indem er auf die wichtigsten Tatsachen, die dieses Gebiet berühren, eingeht und die entsprechenden Arbeiten in einer chronologischen Übersicht hinsichtlich ihrer Resultate zusammenstellt, hauptsächlich gegen eine neue von Marc. Berthelot herausgegebene Schrift. *Tr.*

A. A. Bonnema. Gibt es Bakterien, die freien Stickstoff assimilieren, oder ist dies ein chemischer Prozeß[4])? — Vf. glaubt, daß im Boden der freie N durch Katalyse (wahrscheinlich $Fe(OH)_3$) in salpetrige Säure umgesetzt wird. Hierdurch würde erklärt, daß Rostflecken Leinwand durchfressen, daß Nitrit sich immer im Trinkwasser aus den eisernen Röhren der Nortonpumpbrunnen befindet. Salpetrige Säure wird nur

[1]) Ber. 36, 1251. — [2]) Vgl. vorst. Ref. — [3]) Monit. scientif. [4] 17, 225—256. — [4]) Chemikerzeit. 27, 148—150.

wenig gebildet, da bald ein Gleichgewichtszustand zwischen Fe_2O_3, FeO und Nitrit eintritt. Die Bakterien nehmen dann die salpetrige Säure weg, durch den freien, in den Boden dringenden O entsteht aus FeO wieder Fe_2O_3 und die Nitritbildung beginnt von neuem. Gewisse Bakterien können sich wieder des Protoplasmastickstoffs von Azotobacter bemächtigen. Die Leguminosen scheiden vermutlich Glykose ab, dieser Stoff lockt den Bacillus radicicola. Die Bacillen drängen sich um den Platz, wo sie die Wurzel infizieren. Vf. glaubt, daß diese, seine Funde, sich ausgezeichnet an die bekannten Untersuchungen von Beijerinck anschließen. *Tr.*

A. A. Bonnema. Gibt es Bakterien, die freien Stickstoff assimilieren, oder ist dies ein chemischer Prozeß? II[1]). — Vf. betont nochmals, daß seiner Ansicht nach die Bakterien keinen freien N assimilieren, sondern durch $Fe(OH)_3$ gebundenen N. Die Bildung von N_2O_3 sei eine endothermische; bindet man N_2O_3 an KOH, so wird die Rk. eine exothermische. Alkali muß daher auf die Rk. günstig wirken. Nach Beijerinck ist Azotobacter ein Alkalibildner. Das gebildete Alkali kann wieder $Fe(OH)_3$ frei machen. Bei einem sauren Moorboden könnte CaO in dieser Hinsicht gute Dienst leisten, er würde die Säure bilden, $Fe(OH)_3$ frei machen und die Nitritbildung begünstigen. Auffallend sei, daß es Beijerinck nicht gelungen ist, im Glase die Assimilation des freien N durch den Bac. radicicola nachzuweisen. Vf. spricht sich dann über die von ihm angewandte Rk. zum Nitritnachweise aus und erwähnt besonders noch, daß junge Wurzelknöllchen von Lupinen und auch die Knöllchen anderer Leguminosen einen rotbraunen Inhalt besitzen, dessen rotbraune Farbe, wie Vf. nachgewiesen, von $Fe(OH)_3$ herrührt. *Tr.*

O. Kellner. Vergleichende Stickstoffbestimmungen nach der Methode des Verbandes und der Gunning-Atterbergschen Modifikation der Kjeldahlschen Methode der Stickstoffbestimmung[2]). — In dieser Arbeit liegt eine Zusammenstellung der Analysenresultate und der bei den genannten Bestimmungen gemachten Erfahrungen von sieben Versuchsstationen vor. Im großen Durchschnitt liefert die Gunning-Modifikation um ein geringes höhere Resultate als die Verbandsmethode. In über 95 Proz. der Fälle betrugen die Differenzen in den Ergebnissen der beiden Methoden unter 0,1 Proz. N. Es ist daher die Gunning-Methode ebenso zuverlässig, wie die Verbandsmethode. Nach Gunning erhitzt man mit konz. H_2SO_4 und Hg und gibt, wenn nach etwa 15 Min. Auflösung eingetreten ist, 15 bis 18 g Kaliumsulfat hinzu und erhitzt nach eingetretener Farblosigkeit noch etwa 15 Min. Bei nicht schäumenden Substanzen kann das Kaliumsulfat gleich von vornherein zugefügt werden. *Tr.*

Fr. Kutscher und H. Steudel. Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Mitgeteilt von H. Steudel[3]). — Die genannte Methode läßt sich, wie Vff. zeigen, bei Kreatin, Kreatinin, Histidin und, wie auch schon von anderer Seite gezeigt worden ist, auch bei

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 825—826. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 57, 297—304. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 39, 12—21.

Aus dem Destillat treibt man schließlich die CO_2 aus und titriert den Säureüberschuß unter Anwendung von empfindlicherem Lackmus zurück. *Tr.*

L. Mond. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von brennbaren Gasen und Ammoniak aus wasserreichen oder bituminösen Brennstoffen. [D. R.-P. Nr. 136884][1]). — Das Verfahren benutzt die schon bekannte Maßregel, einen Teil der erzeugten Gase nochmals durch die glühende Zone des Ofens zu leiten. Das Neue besteht darin, daß die Gase vor ihrer definitiven Ableitung eine mit hoch erhitzten, feuerfesten Körpern gefüllte Kammer passieren, deren Temperatur nicht hoch genug ist, Ammoniak zu zersetzen, aber ausreichend, die kondensierbaren Kohlenwasserstoffdämpfe in permanente Gase umzuwandeln. *Op.*

Knublauch. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick. [D. R.-P. Nr. 137453][2]). — Nach dem Patent wird der Schlick mit Kohlegemisch erhitzt, um gegenüber dem Erhitzen von Seeschlick allein eine höhere Ammoniakausbeute, einen festen Destillationsrückstand und eine größere Gasausbeute von höherem Heizwert zu erzielen. *Op.*

Edgar Philip Perman. Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen. Teil II[3]). — Es wurden für Konzz. zwischen 2,5 und 30 Proz. bei Temperaturen zwischen 0 und 62° durch Durchleiten von Luft durch wäss. Ammoniaklsgg. die Partialdampfspannungen dieser Lsgg. für Wasserdampf und für Ammoniak bestimmt. Die Zahlen werden in Tabellen und in Kurven mitgeteilt. Die Beziehung zwischen den Partialdrucken und Konzz. entspricht den Ableitungen von Duhem für binäre Flüssigkeitsgemische. Der Dampfdruck des W. wird durch Ammoniak nahezu entsprechend dem Raoultschen Gesetz erniedrigt, woraus der Vf. schließt, daß Ammoniak „nicht in großer Menge" in der Lsg. als Hydrat vorhanden sei. (Dieser Schluß ist wenig bindend. Bdl.) Der Partialdampfdruck des Ammoniaks steigt viel schneller als die Konzentration. (Wenn das Henrysche Gesetz demnach nicht gilt, kann auch das Raoultsche Gesetz für den Wasserdampfdruck nicht gelten. Bdl.) Für die Beziehung zwischen Ammoniakdampfdruck und Temperatur wird eine Interpolationsformel aufgestellt. Die Summe der Partialdrucke ist dem statisch bestimmten Gesamtdruck gleich, woraus die Abwesenheit von Ammoniakhydraten im Dampfe folgt. Es wird die Beziehung der Ammoniakdampfdrucke zum Evasionskoëffizienten des Ammoniaks erörtert. Es werden ferner aus der Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur die latenten Verdampfungswärmen wäss. Ammoniaklsgg. berechnet. *Bdl.*

J. Thoulet. Absorption von Ammoniak durch das Meerwasser[4]). — Vf. hat gefunden, daß destilliertes H_2O sowohl als auch Meerwasser sich mit freiem NH_3 anreichern, wenn man sie filtriert. Diese Anreicherung ist proportional der Zahl der Filtrationen und ist nicht von der Natur des Filtrates abhängig. Sie rührt her von einer Bindung des NH_3 der Umgebung durch die Filtersubstanz. Süßwasser und Salzwasser absorbieren das NH_3, das in der Atmosphäre verteilt ist.

---

[1]) Patentbl. **24**, 264. — [2]) Daselbst, S. 24. — [3]) Chem. Soc. J. **83**, 1168—1183; Chem. News **88**, 252; vgl. Chem. Soc. J. **79**, 718. — [4]) Compt. rend. **136**, 477—478.

Meerwasser scheint für NH_3 einen höheren Absorptionskoëffizienten zu haben als Süßwasser. Die ersten Anteile Wasser, welche ein Filter passieren, entziehen dem Filter völlig das adhärierende NH_3. Die angewendete Analysenmethode war nicht empfindlich genug, um mit pulverisiertem Quarz das im Meerwasser enthaltene NH_3 zu binden. *Tr.*

A. Werner. Über die Theorie der Ammoniumsalze und analoger Stickstoffverbindungen. — Vgl. diesen JB., S. 249. *Bdl.*

Hans Euler. Über Ammoniak und Ammoniakbasen [1]). — Die Existenz der Ammoniumverbindungen führt Vf. darauf zurück, daß das dreiwertige Stickstoffatom sowohl positive wie negative Ladungen aufnehmen kann, z. B. $NH_3{}^{+-}$, und daß durch gleichzeitige Abspaltung einer negativen Ladung des Stickstoff- und der positiven eines Wasserstoffions das Ammoniumion entsteht. Im allgemeinen tritt ein Wechsel der Valenz dadurch ein, daß gleichzeitig zwei entgegengesetzt geladene Ionen (?) abgespalten werden. (Es lassen sich die Anschauungen des Vfs. aus der vorliegenden Quelle nicht klar erkennen.) *Bdl.*

C. Reichard. Über die saure Reaktion der Ammoniumsalze gegen den blauen Lackmusfarbstoff [2]). — Lackmuspapier wird nach dem Eintauchen in Ammoniumchloridlösung nach einiger Zeit rot gefärbt; das gleiche tritt ein, wenn der Papierstreifen nach dem Eintauchen in die Lösung an die Luft gebracht wird. Wie Versuche des Vfs. beweisen, wird diese Rotfärbung durch Einwirkung des Luftsauerstoffs bewirkt, der vielleicht zersetzend auf die NH_4Cl-Lösung wirkt. Beim NH_4Br tritt die Rotfärbung des Lackmusstreifens nach dem Eintauchen und Herausnehmen sofort ein. Schwefelsaure und salpetersaure Ammonlösung verhalten sich ähnlich. Beim oxalsauren Ammon tritt nur schwache Rotfärbung ein. *Op.*

Alfred Edwin Howard Tutton. Kristallisiertes Ammoniumsulfat und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe [3]). — Vf. hat, da über das Ammoniumsulfat sowohl widersprechende als auch ungenaue Angaben vorliegen, sich mit dem eingehenden Studium dieses Salzes befaßt. 100 g Wasser von 8,2° lösen 73,8 g des Salzes. D_4^{20} von wässerigen 40,64, 40,35 und 35,00 %ig. Lsgg. 1,2339, 1,2334 und 1,2030. Es folgt dann eine sehr ausführliche kristallographische Beschreibung der Kristalle des Salzes sowie Angabe der Spaltbarkeit der Kristalle. $D_4^{20} = 1,7687$. Mol.Vol. 74,63. Der mittlere Brechungsindex für Na-Licht ist 1,5256. Das Verhältnis der optischen Achsen bei gewöhnlicher Temperatur ist $a:b:c = 1,0066:1:0,9986$, bei 80° $a:b:c = 1,0057:1:0,9982$. Vf. bestimmt dann den scheinbaren und den wahren optischen Achsenwinkel des Salzes sowie die Molekularbrechung des in H_2O gelösten Salzes. Es werden schließlich die beim Ammonsulfat erhaltenen Resultate mit denjenigen der Sulfate des K, Rb und Cs verglichen. Von zwölf geprüften physikalischen Eigenschaften erhellt aus neun, daß Ammonsulfat in die Reihe der normalen Alkalisulfate gehört zwischen Rb- und Cs-Sulfat. Diese neun Eigenschaften sind die

[1]) Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi 1903, I, 77—91; nach Chem. Centr. **74**, II, 1104—1105. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 1105—1106. — [3]) Chem. Soc. J. **83**, 1049—1074.

Löslichkeit in H_2O, Mol.-Vol., der durchschnittliche Abstand der anstoßenden Moll. längs der drei Achsialrichtungen, die Brechungsindizes, das axiale Verhältnis des optischen Ellipsoides, die Mol.-Brechung, das mittlere Brechungsäquivalent der Kristalle, das Brechungsäquivalent für Lsgg. in H_2O und das allgemeine optische Schema, welches das optische Achsenwinkelphänomen beherrscht. *Tr.*

F. J. R. Carulla. Eine versteckte Gefahr bei Ammonsulfatsättigern[1]). — Der zur Bereitung von Ammonsulfat dienende Apparat besteht aus einer geschlossenen Kammer, in die durch ein mit Öffnungen versehenes Rohr der mit NH_3 beladene Strom eingeführt wird, während ein Ableitungsrohr zum Austritt der entw. Gase (CO_2, H_2S) dient und eine größere Öffnung zum Auskrücken des gebildeten Salzes angebracht ist, das von Zeit zu Zeit entfernt werden muß. Ein solcher Apparat hatte 13 Jahre tadellos funktioniert, als eines Tages eine explosionsartige Erscheinung bemerkbar wurde, die einen ernstlichen Unfall hätte verursachen können. Es wird deshalb vorgeschlagen, auf dem Deckel des Apparates ein Ventil anzubringen. In einer hieran sich anschließenden Diskussion wird darauf hingewiesen, daß ein solches Ventil durch Schmutz sich festsetzen und in einem kritischen Momente versagen könne. Es müsse deshalb von Zeit zu Zeit vom Aufwärter das Ventil auf seine Wirksamkeit geprüft werden. *Tr.*

Wolf Müller und Paul Kaufmann. Über die Löslichkeit von Ammoniumnitrat in Wasser zwischen 12 und 40°[2]). — Vff. haben nach der von Meyerhoffer und Saunders[3]) beschriebenen Methode die Löslichkeit von $(NH_4)NO_3$ in H_2O bestimmt. Die Sättigung wurde von zwei Seiten erreicht, indem von einer unter- und einer übersättigten Lsg. ausgegangen wurde. Aus der mitgeteilten Löslichkeitskurve ergibt sich, daß bei 32° entsprechend der Umwandlung des $(NH_4)NO_3$ ein Knick vorhanden ist. Die von Schwarz beobachtete Anomalie bei 35° existiert jedoch nicht. *Op.*

C. Reichard. Über den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des Ammoniaks und seiner Salze durch pikrinsaures Natrium[4]). — Die Untersuchung der Ammonsalze kann nur mit pikrinsaurem Natrium ausgeführt werden, wenn keine Alkalisalze vorliegen. Na und Li machen hiervon eine Ausnahme. Alle anderen analytischen Körperklassen dürfen allerdings vorliegen, nur muß statt Schwefelammon beim Fällen Schwefelnatrium Verwendung finden. Das NH_3 kann hierbei in wässeriger Lsg. oder als Salz vorliegen. Wässerige Lsgg. werden zwar selbst noch als 0,5 %ige Fll. gefällt, doch ist die Menge des erhaltenen Ammoniumpikrats infolge der gleichzeitigen Bildung von NaOH so geringfügig, daß es in den meisten Fällen zweckmäßiger ist, vor dem Zusatz des Pikrats zu neutralisieren. Verd. Lsgg. reagieren nicht mehr mit dem Reagens. Bei Ammonsalzen ist die Fällung abhängig von der Menge des in den betreffenden Salzen enthaltenen NH_3. Selbst bei Salzen, deren Säure den NH_3-Gehalt um das zehnfache übertrifft (2 %ige Lsgg. von NH_4J), kann pikrinsaures Ammon noch gefällt werden. Für praktische Zwecke sind Lsgg. von mindestens 2 Proz.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 607—608, 684. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 497—500. — [3]) Daselbst **28**, 464. — [4]) Chemikerzeit. **27**, 979—980, 1007—1008.

Salzgehalt zu verwenden. Das Vol. spielt hinsichtlich der Zahl der verwendeten Cubikcentimeter keine Rolle. Je konz. die Lsg., um so größer sind die Kristalle. Eine Ausnahme von den Ammonsalzen macht das Cyanammonium, es gibt keine Fällung mit Pikrat. Bei Trennungen wird das NH_4-Salz entweder durch Sublimation getrennt oder man scheidet die anderen Elemente vorher mit NaSH, Na_2CO_3 u.s.w. ab. Für die quantitative Bestimmung ist eine möglichst konz. Ammonsalzlsg., sowie eine kalt gesättigte Natriumpikratlsg. nötig. Die Lsgg. gibt man am besten siedendheiß zusammen. Die Kristalle trennt man mittels Fließpapier oder durch Auflegen auf eine Tonplatte von der Mutterlauge. Einige Analysenbeispiele sind beigefügt. *Tr.*

Alexander Bayer. Über eine neue quantitative Ammoniakbestimmungsmethode [1]). — Bei dieser Methode wird das NH_3 als Ammoniummagnesiumphosphat abgeschieden, der Niederschlag dann mit Magnesia destilliert und schließlich die NH_3-Menge titriert. Die zu analysierende Flüssigkeit versetzt man mit wenig rauchender HCl, gibt einige Tropfen Phenolphtaleïn und Chlormagnesiumlsg. hinzu, alsdann setzt man pulverisiertes Dinatriumphosphat zum ganzen und rührt mittels Rührvorrichtung, bis Lsg. eingetreten ist, worauf man NaOH bis zur bleibenden geringen Rosafärbung zusetzt. Nach 30 bis 40 Minuten langem Rühren saugt man den Niederschlag ab, gibt ihn mitsamt dem Filter in den Destillationskolben und destilliert nach Zusatz von MgO und H_2O. Vollständig genaue Resultate wurden noch bei 3 mg NH_3 auf 560 ccm Flüssigkeit erhalten. Die Methode läßt sich auch bei fauligen Abwässern verwenden. Kontrollbestimmungen, bei denen die Wässer mit den verschiedensten organischen Substanzen (Milchsäure, Buttersäure, Pepton, Asparagin u. s. w.) versetzt wurden, gaben zufriedenstellende Werte. Trübe Abwässer reinigt Vf., indem er sie vorher mit einer geringen Menge MgO schüttelt und dann filtriert. *Tr.*

E. Riegler. Eine gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Ammoniaks [2]). — Das Prinzip dieser Methode beruht in der Umsetzung zwischen NH_3 bzw. dessen Salzen und Jodsäure, die zu dem in verd. Alkohol unlöslichen Ammoniumtrijodat, $(NH_4)H_2(JO_3)_3$, führt. $NH_4Cl + 3HJO_3 = (NH_4)H_2(JO_3)_3 + HCl$. Ammoniumtrijodat, mit Hydrazinsulfatlsg. zusammengebracht, setzen sich unter N-Entw. gemäß der Gl. um. $2[NH_4 . H_2(JO_3)_3] + 9N_2H_4 . H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 8H_2SO_4 + 6HJ + 18H_2O + 9N_2$. Nach dieser Gleichung würde dann 1 ccm N bei 0° und 760 mm 0,17 mg NH_3 und 1 mg N 0,1351 mg NH_3 entsprechen. Bei der Ausführung der Bestimmung fügt man zu einer 20 %igen HJO_3-Lsg. das Ammoniumsalz bzw. die das freie NH_3 enthaltende Lsg., deren Vol. nicht mehr als 10 ccm betrage und die nicht mehr als 0,014 g NH_3 enthalte. Nach Zufügen von 95 %igem Alkohol läßt man eine Stunde in einem verschlossenen Gefäße stehen, sammelt dann den Niederschlag auf einem kleinen Filterchen, entfernt die überschüssige HJO_3 durch Auswaschen mit 95 %igem Alkohol und zersetzt den Niederschlag schließlich in einem besonderen Apparat mit einer 2 %igen Hydrazinsulfatlsg. Aus dem aufgesammelten N-Vol. wird dann NH_3 berechnet. Bei der gravi-

[1]) Chemikerzeit. **27**, 809—810. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 677—686.

metrischen Methode wird der Niederschlag von $NH_4H_2(JO_3)_3$, der 96,81 Proz. HJO_3 enthält, auf dem Filter bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen. Multipliziert man dann die gefundene Menge von $NH_4 . H_2(JO_3)_3$ mit 0,0314, so erhält man die Menge NH_3 in Grammen. Fremde Salze dürfen bei dieser Methode neben den Ammonsalzen in der zu analysierenden Lsg. nicht zugegen sein. *Tr.*

Enrico Rimini. Über die Bestimmung des Hydrazins und einiger Derivate desselben[1]). — Vf. benutzt die stark reduzierende Wirkung, welche Hydrazin auf $HgCl_2$ in alkalischer Lsg. ausübt. In einem App. nach Schultze-Tiemann läßt man z. B. Hydrazinsalz mit $HgCl_2$-Lsg. kochen, treibt die Luft aus, läßt konz. NaOH zufließen und sammelt dann den entw. N. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung: $N_2H_4 . H_2SO_4 + 6KOH + 2HgCl_2 = K_2SO_4 + 2KCl + 2Hg + N_2 + 6H_2O$. Da beim Kochen des Hydrazinsalzes mit $HgCl_2$ sich eine leichte Trübung, die wahrscheinlich von der Bildung eines komplexen Salzes herrührt, bemerkbar macht, so säuert man am besten die $HgCl_2$-Lsg. vorher etwas an. Auch beim Semicarbazid läßt sich die obige Methode ausführen. $H_2N.CO.NH.NH_2HCl + H_2O + 2HCl = N_2H_4(HCl)_2 + NH_4Cl + CO_2$; $N_2H_4(HCl)_2 + 6KOH + 2HgCl_2 = 6KCl + 2Hg + N_2 + 6H_2O$. Auch bei Semicarbazonen von Menthon, Fenchon und Tannaceton ließ sich die genannte Methode mit gutem Erfolge anwenden. Vf. hat nun weiterhin versucht, ob man mit überschüssigem Hydrazinsalz alles $HgCl_2$ zu Hg reduzieren kann unter Bildung einer N-Menge, die dem angewandten $HgCl_2$ proportional und der obigen Gleichung entsprechend ist. Vf. benutzt nun bei Lsgg. unter 1 Proz., wo wenig Gas zu erwarten ist, den obigen Apparat, während er bei starken Lsgg. oder wenn das Salz in Pulverform vorliegt, sich eines Azotometers von Lunge oder von Knopp und Wagner bedient. Die Resultate nach dieser Methode sind sehr günstige. Die Methode läßt sich leicht und rasch ausführen und bietet daher Vorteile vor der gewöhnlichen maßanalytischen Methode. *Tr.*

E. Rupp. Zur Jodometrie des Hydrazins[2]). — Bezugnehmend auf eine Mitteilung von R. Stolle[3]) teilt Vf. mit, daß er von Spieß eine titrimetrische Bestimmung von Hydrazin mittels Jodlsg. habe ausarbeiten lassen, deren Ergebnisse in einer Dissertation niedergelegt seien. Bei diesen Versuchen wurde geprüft, ob Hydrazinsulfat bei Ggw. von Monokaliumcarbonat mit Jod im Sinne der Gleichung: $NH_2 . NH_2 + H_2O + 4J = N_2 + 4HJ + 2H_2O$ reagiere. Die Lsgg. blieben mit übersch. Jodlsg. verschiedene Zeit stehen und wurden dann mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. Zur Neutralisation der HJ wurden Natriumkaliumtartrat und Natriumacetat verwendet, $NaHCO_3$ war nicht brauchbar. Die Rk. verläuft jedoch für eine direkte Titration zu langsam. Wesentlich bessere Resultate erhält man auf dem umständlicheren Wege des Resttitrierens unter Anwendung der obigen Salze als Neutralisationsmittel für HJ. *Tr.*

W. T. Cooke. Die Reduktion von Stickstoffwasserstoffsäure[4]). — Bei der Reduktion von Stickstoffwasserstoffsäure erwartet man — analog

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 12, II, 376—381. — [2]) J. pr. Chem. 67, 140—142. — [3]) Daselbst, 66, 332. — [4]) Chem. News 88, 266—267.

zum Bor, das die Säure B_3H_3 bildet — als erstes Produkt die Säure N_3H_3. Vf. hat das Verhalten der Stickstoffwasserstoffsäure und einiger ihrer Salze bei der Reduktion mit Natriumamalgam, Zink in salzsaurer und schwefelsaurer Lsg., Natriumpolysulfid und Eisenhydroxyd untersucht. Es zeigt sich, daß stets der Ring gespalten wird; es entstehen Hydrazin und Ammoniak. *Op.*

Otto Ruff und Emil Geisel. Versuche zur Darstellung von Fluorstickstoff [1]). — Vff. haben eine frühere Angabe von Warren, daß bei der Elektrolyse einer wässerigen Ammoniumfluoridlsg. gelbe, explosive Öltropfen sich abscheiden sollen, auf ihre Richtigkeit geprüft und gefunden, daß diese von Warren angegebene Erscheinung nicht eintrat. Als eine Lsg. von scharf getrocknetem $NH_4F.HF$ in wasserfreier HF elektrolysiert wurde, entstand Fluor. Auch eine Umsetzung zwischen Fluorsilber und Chlorstickstoff verlief resultatlos, so daß auch die Vff. der Ansicht Moissans sich anschließen, wonach eine Vereinigung von N und F nicht gelingen dürfte und auch die Vereinigung beider Elemente auf indirektem Wege wenig Hoffnung bietet. *Tr.*

L. J. Simon. Neue Reaktion von Hydroxylamin [2]). — Fügt man zu einer verd. Lsg. eines Hydroxylaminsalzes einige Tropfen einer sehr verd. Lsg. von Nitroprussidnatrium und einen geringen Alkaliüberschuß (NaOH), so tritt, wenn man die Fl. nach und nach bis zum Sieden erhitzt, ein Wechsel der anfangs gelben Färbung ein. Die Färbung wird orangerot und schließlich sehr schön kirschrot, beim Verdünnen dann rosa. Während des Erhitzens entweichen N und N_2O. Die Rk. ist sehr empfindlich und tritt bei einer Lsg., die $^1/_{1000}$ Hydroxylaminchlorhydrat enthält, noch sehr intensiv auf. Sie eignet sich für freie Base sowie deren Salze. Oxime von Aldehyden oder Ketonen der Fett- oder Benzolreihe zeigen diese Rk. nicht. *Tr.*

H. O. Jones und F. W. Carpenter. Bestimmung von Hydroxylamin [3]). — Die bekannten Methoden geben in Ggw. von Metallsalzen und CO_2 ungenaue Resultate; rasch und zuverlässig ist hingegen die Methode von Wood und Berry, die für die Bestimmung reduzierender Zucker mitgeteilt worden ist. Vff. lassen zu diesem Zwecke 10 bis 20 ccm der Hydroxylamin- bzw. Salzlsg., die nicht mehr als 0,5 Proz. NH_2OH enthält, in 30 ccm einer siedenden Lsg. von Cu in $KHCO_3$ oder in Fehlingsche Lsg. unter Umrühren einfließen, erhitzen dann zum Sieden, filtrieren das Cu_2O rasch ab, lösen es nach dem Waschen in Ferrisulfat unter Anwendung einer CO_2-Atmosphäre und titrieren das gebildete Ferrosulfat mit $KMnO_4$. Nach der Gleichung $2NH_2OH + 4CuO = N_2O + 2Cu_2O + 3H_2O$ entsprechen 4 Mol. $KMnO_4$ 10 Mol. NH_2OH. Anwesende Salze, Alkohol sowie Ketoxime haben auf die Rk. keinen Einfluß. *Tr.*

A. Lidow. Darstellung von Stickoxydul [4]). — Es wird eine bequeme Darstellungsweise von Stickoxydul beschrieben, die darin besteht, daß ein Gemisch von 40 Proz. salpetersaurem Ammonium und 60 Proz. Sand in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas, die sich in einem

---

[1]) Ber. 36, 2677—2681. — [2]) Compt. rend. 137, 986—987. — [3]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, III, 218; Chem. News 88, 277; Chem. Soc. J. 83, 1394—1400. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 59—61.

Luftbad befindet, auf 260 bis 285° erwärmt wird. Das erhaltene Gas wird mit einer Mischung von Eisenvitriol und konz. H_2SO_4 gewaschen, um es von beigemengtem Stickoxyd zu befreien. Wird die angegebene Temperatur eingehalten, so erhält man einen konstanten Strom von reinem Stickoxydul. *Kpn.*

R. W. Gray. Die Dichte von Stickoxyd[1]). — Da die Dichten, sowie andere physikalische Konstanten, soweit darüber Angaben in der Literatur vorliegen, nicht genau übereinstimmen, so liegt die Möglichkeit vor, daß die untersuchten Proben nicht aus reinem NO bestanden haben. Bereitet man NO nach den üblichen Methoden, so enthält es kleine Mengen N_2O und N. Die höheren Oxyde können durch KOH absorbiert werden. Das Gas läßt sich zu einer blauen Fl. verdichten und behält die Farbe auch bei wiederholter Fraktionierung. N kann durch Verflüssigung des NO mittels flüss. Luft und Wegsaugen des nicht kondensierten Gases nicht vollständig entfernt werden. Erst wenn man NO verflüssigt und einen großen Teil der Fl. wegkochen läßt, gelingt es, N ganz zu beseitigen. Da NO leicht überhitzt wird, so ist es nötig, um N_2O zu entfernen, die Kugel, welche das verflüssigte Gas enthält, unter dem Smp. des festen N_2O zu halten. Als mittlerer Wert für das Gew. von 1 l NO bei 0° und 760 mm ergab sich 1,3402 g. Diese Zahl ist jedoch noch nicht als endgültig richtig zu betrachten; es sollen die Experimente fortgesetzt und auch auf andere physikalische Konstanten ausgedehnt werden. *Tr.*

Carl Oppenheimer. Über die Reduktion von Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol[2]). — Vf. machte bei Untersuchung von Gasgemischen die Beobachtung, daß NO durch alkalisches Pyrogallol absorbiert wurde. Die Analysen zeigten, daß das NO hierbei zum großen Teil in N_2O übergeführt wurde, während ein anderer Teil in noch nicht festzustellender Weise zur Absorption gelangte. *Tr.*

Demetrio Helbig. Direkte Synthese des Salpetrigsäureanhydrids[3]). — Im Anschluß an eine vorläufige Mitteilung gibt Vf. jetzt eine genaue Beschreibung des Apparates, der zur Bereitung von N_2O_3 dient. Vf. hatte schon früher, als er den elektrischen Funken in flüssiger Luft überschlagen ließ, die Bildung einer grünlichen, sehr unbeständigen Substanz erkannt, in der reines N_2O_3 vorliegt und deren Bereitungsweise sowie Eigenschaften er in dieser vorliegenden Arbeit ausführlich beschreibt. Das in der flüssigen Luft suspendierte N_2O_3 hat die Farbe von gefälltem $Cr(OH)_3$, nach Entfernung der flüssigen Luft bildet es eine pulverige, amorphe Masse von schwach blauer Farbe. Der mit einem thermoelektrischen Thermometer bestimmte Smp. liegt bei —111°. Beim Schmelzen geht die schwach himmelblaue Farbe in eine dunkel azurblaue Farbe über. Gleich nach dem Schmelzen zersetzt sich die Substanz unter Entw. von NO_2. Es wird dann eine genaue Beschreibung der Analyse von N_2O_3 gegeben und Vf. erinnert schließlich an die klassischen Untersuchungen von Cavendish, bei denen zwar nicht N_2O_3 wegen nicht genügend tiefer Temp. erhalten werden konnte, sondern nur dessen Zersetzungsprodukte entstehen konnten. *Tr.*

---

[1]) Chem. News **87**, 151. — [2]) Ber. **36**, 1744—1748. — [3]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 454—464; Accad. dei Lincei Rend. **12**, I, 166—173.

Erich Müller und Julius Weber. Ein Beitrag zur Darstellung von Nitrit durch elektrolytische Reduktion wässeriger Nitratlösungen[1]). — Vff. suchen in ihrer Arbeit die Frage zu entscheiden, ob sich die elektrolytische Reduktion des Nitrats bei der Nitritbildung aufhalten lasse und haben zu diesem Zwecke bei 15° gesättige NO_3Na-Lsgg. mit Anwendung versch. Metallkathoden (Pt, Fe, Pb und Cu) elektrolysiert. Die Elektrolyse geschah unter Zuhilfenahme eines Diaphragmas. Da bei Anwendung von Cu gute Ausbeuten an Nitrit erzielt wurden, so haben Vff. die Metalle Pt und Cu auf ihr Verhalten bei kathodischer Polarisation in Nitrat- und Nitritlsgg. untersucht. Es sollte der Wert des Kathodenpotentials festgestellt werden. Um die Stärke der Depolarisation der einzelnen Verbb. zu bestimmen, wurden ganz die gleichen Messungen mit Pt und Cu in Na_2SO_4-Lsg. bei derselben Stromdichte ausgeführt. Die Nitrat-, die Nitrit-, sowie die Natriumsulfatlsg. waren von vornherein mit $^1/_{10}$n-NaOH alkalisch gemacht. Die Versuchsergebnisse sind in der Arbeit graphisch zur Anschauung gebracht. Die einzelnen Nitrat- sowie Nitritkurven decken sich, obgleich die Versuche unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden, nicht. Um zu entscheiden, ob Nitrat oder Nitrit stärker depolarisierten, wenn ihre Lsgg. an Elektroden mit ganz gleicher Oberfläche elektrolysiert wurden, wurden viele Versuche angestellt, die jedoch oft sehr widersprechende Resultate ergaben. Eindeutig wurden dieselben erst, als die obigen Metalle in Schwammform als Kathoden verwendet wurden und sind auch diese Versuche graphisch dargestellt. Aus diesen Kurven ist zu entnehmen, daß am platinierten Pt die Reduktion des Nitrats vorzüglich zu NH_3 führt. Beim schwammigen Cu wird zu Anfang lediglich Nitrit, erst später NH_3 gebildet, die Nitritausbeute ist hier höher als an glattem Cu. Läßt sich das anfänglich niedere Potential erhalten, so muß die NH_3-Bildung nahezu zu vermeiden sein. Dies läßt sich praktisch erreichen, wenn man, sobald Potentialanstieg eintritt, die Cu-Kathode nur für wenige Augenblicke anodisch polarisiert, so daß das Kathodenpotential nie 1 Volt übersteigt. So wurde eine Ausbeute von 96 Proz. Nitrit erzielt. Weitere Versuche lehrten, daß vorläufig eine elektrolytische Nitritgewinnung mit anderen bekannten Verfahren nicht zu konkurrieren vermag. Im Anschluß an die Versuchsergebnisse besprechen Vff. das für die Theorie wichtige, verschiedene Verhalten von Pt und Cu. *Tr.*

Wolf Johannes Müller. Zur Frage der elektrolytischen Darstellung von Nitriten aus Nitraten[2]). — Bei Versuchen, die Vf. mit dem verschiedensten Kathodenmaterial ausführte, erhielt er mit einer amalgamierten Cu-Kathode die besten Resultate. Als solche wurde ein innen amalgamierter Kupfertopf benutzt, in dem sich die Nitratlsg. befand, während die Pt-Anode in einer Tonzelle enthalten war. Da die Konz. der Lsg. auf die Nitritausbeute von Einfluß war, so wurde bei einer Temp. von 80 bis 90° gearbeitet. Pro Quadratdecimeter betrug die durchschnittliche Stromdichte 1 bis 0,5 Amp., später wurde sie vermindert. Anfangs, d. h. solange wenig Nitrit gebildet war, betrug die

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 955—967. — [2]) Daselbst, S. 978; vgl. auch Easton, dieser JB., S. 385.

Ausbeute 85 bis 92 Proz. Als der Kathodenlauge von vornherein 50 Proz. Nitrit zugefügt wurden, vermehrte sich das NH_3. Vf. glaubt deshalb, daß es nach seinen Versuchen ausgeschlossen scheint, mit einigermaßen guter Ausbeute bis über etwa 60 Proz. Nitrit aus Nitrat durch Elektrolyse zu erhalten. Als bis zur Zersetzung von 40 Proz. des vorhandenen Nitrats, d. h. solange die Elektrolyse noch Stromausbeuten an Nitrit über 80 Proz. gab, elektrolysiert wurde und nach Vereinigung von Kathoden- und Anodenlauge Nitrit von Nitrat durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden sollte, erwiesen sich diese Bemühungen als aussichtslos. *Tr.*

Fritz Vogel. Untersuchungen über Nitrite[1]). — Vf. hat die wenig übereinstimmenden Angaben über Nitrite des Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Cd, Li, Tl, von denen einwandfreie Analysen nie gemacht sind, an der Hand chemisch reiner Präparate einer Prüfung unterzogen. Der erste Teil der Arbeit umfaßt die Darst. dieser Salze, die Ermittelung ihrer Zusammensetzung, kristallographische Bestimmungen, sowie Löslichkeitsbestimmungen, während der zweite Teil die Leitfähigkeitsbestimmungen enthält. Die Nitrite vom Ba, Sr, Ca kristallisieren mit 1 H_2O und vermögen Mischkristalle zu bilden. Magnesiumnitrit enthält 3 H_2O. Beim Be, Zn und Cd konnten Nitrite mit dem atomistischen Verhältnis 1 : 2 nicht gewonnen werden. Lithiumnitrit wurde mit $^1/_2$ H_2O, Thallonitrit ohne H_2O erhalten. Die Leitfähigkeiten der drei Erdalkalinitrite sind ungefähr gleich, zeigen aber, daß die Nitrite dieser Metalle ein höheres Leitvermögen besitzen, als deren Nitrate. Zum Schluß hat Vf. die Überführungszahlen für das Baryumnitrit mit dem Jahnschen Apparate ermittelt und an 2- bzw. $^1/_5$ n-Baryumnitritlösungen durch Gefrierpunktsbestimmungen den van 't Hoffschen Faktor (i) bestimmt. *Tr.*

Victor Herbert Veley. Die Bedingungen der Zersetzung von Ammoniumnitrit[2]). — Die Zersetzung des Ammoniumnitrits in N und H_2O vollzieht sich gemäß der Gleichung $log\ A/A - x = a\ T$, gleichgültig ob ein Zusatz von einem Produkt, das den Prozeß beschleunigen soll, zugegen ist oder nicht. Als solchen Zusatz verwandte Vf. Saccharin. Weiterhin wurde die Wirkung von NH_3 und seinen Derivaten auf diesen Prozeß studiert. Wird NH_3 durch irgend ein zur Lsg. gefügtes Metalloxyd frei gemacht, so wird die Zersetzung weder angetrieben noch gehemmt. Scheinbar ist es ebenso bei Aminen und Hydrazinen und zu einem geringen Grade bei Oximen. Durch Amide der Paraffinreihe wird die Zersetzung zeitweise beschleunigt, während andere Amide wirkungslos sind. Saccharin, das einzige in dieser Hinsicht geprüfte Imid, bedingt eine beträchtliche Beschleunigung. Lsgg. von Ammoniumnitrit, die aus $NOOAg$ und NH_4Cl bereitet sind, werden während des Zersetzungsvorganges nicht alkalisch. *Tr.*

Otto N. Witt und Kurt Ludwig. Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Baryumnitrit[3]). — Vff. schildern zunächst die Schwierigkeiten, welche die Darstellung dieses Salzes bereitet, indem hierbei besonders die von Matuschek ausgeführten Versuche Berück-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 385—413. — [2]) Chem. Soc. J. **83**, 736—749. — [3]) Ber. **36**, 4384—4389.

sichtigung finden. Das letztgenannte Verfahren war der Überführung des Chilisalpeters in Kalisalpeter nachgebildet und bestand in einer Umsetzung von NaOONa und $BaCl_2$. Dieser Prozeß scheiterte daran, daß, noch ehe eine vollständige Wechselzersetzung eingetreten war, eine Aussalzung des $BaCl_2$ stattfand. Vff. haben nun das Matuschekssche Verfahren in folgender Weise modifiziert. Sie vermengen in trockenem Zustande äquivalente Mengen der beiden Salze und benutzen als Lösungsmittel die konz. Lsg. einer weiteren, der angewandten gleiche Menge von NOONa. Die Wechselzersetzung vollzieht sich momentan unter NaCl-Abscheidung. Von letzterem wird die heiße Lauge im Dampftrichter gut abgesogen. Man erhält dann beim Erkalten die Kristalle vom Baryumnitrit. Die Lauge trennt man mit der Centrifuge und benutzt sie, da sie das überschüssige NOONa enthält, wieder als Lösungsmittel für eine neue Menge des Gemisches. *Baryumnitrit*, $Ba(NO_2)_2 + H_2O$, bildet prismatische Kristalle, die nicht hygroskopisch sind, sich aber bei 115° schon unter Abgabe von Stickoxyd zerlegen. Das Salz eignet sich zur Darstellung von Diazoverbb., die frei von Mineralsäuren sein sollen, sowie zur Herstellung beliebiger anderer Nitrite. *Tr.*

M. Wegner. Zur Analyse des Natriumnitrits[1]). — Vf. hat in seiner Praxis sowohl die Permanganat- als auch die Sulfanilsäuremethode angewendet und hält die erstere für sehr zuverlässig, wenn sie sachgemäß ausgeführt wird. Bei der Permanganatmethode hält Vf. eine fünf Minuten bestehende Färbung nach Zufügung des letzten Tropfens $KMnO_4$ für ausreichend. Genannte Methode läßt im Stich, wenn NOONa ameisensaure Salze, die als Zwischenprodukte bei der Fabrikation von NOONa nach dem Goldschmidtschen Verfahren auftreten können, enthält. In diesem Falle wendet man zweckmäßig die Sulfanilsäuremethode an. Titriert man nach diesem Verfahren, so muß man hierbei frisch bereitete Stärkelsg. anwenden, die Art der Stärke ist hierbei gleichgültig. *Tr.*

W. A. Blunt. Notiz über eine Reaktion für Nitrite[2]). — Als ein Wasser, das einen ungewöhnlichen Betrag an O nach dem $KMnO_4$-Verfahren verbrauchte, in der üblichen Weise mit $K_4Fe(CN)_6$ auf Fe geprüft wurde, trat keine Blaufärbung ein, sondern eine uringelbe Färbung entstand, die von der Ggw. von Nitriten herrührte, die das Ferro- in Ferricyanid überführten. Diese Rk. hält Vf. für einen qualitativen Nachweis von Nitriten. Sie biete den Vorteil, daß es in einer Rk. möglich sei, eine Wasserprobe auf Nitrite, Zink (Trübung) und Eisen zu prüfen. Die Rk. ließe sich auch zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung verwerten. Bei dem Zinknachweis ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Empfindlichkeit vermehrt werden kann, wenn man mit $K_4Fe(CN)_6$ anstatt in einer neutralen, besser in einer mit HCl schwach angesäuerten Lsg. prüft. *Tr.*

Ezio Commanducci. Modifikationen am Apparate zur Bestimmung der Nitrate und Nitrite[3]). — In dem doppelt durchbohrten Korke, der den Kolben verschließt, ist einerseits ein Trichterrohr eingesetzt,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 157—159. — [2]) Analyst **28**, 313. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. **35**, 747—752; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 194.

über dessen Glashahn zwei Trichtergefäße angesetzt sind und das eine in den Kolben tauchende kapillare Endung besitzt, andererseits ein mit einer Kugel sowie einem Sicherheitsventil versehenes Entwickelungsrohr, über dessen Ende das Eudiometer gestülpt ist. Der Apparat bedarf deshalb keiner besonderen Aufsicht und gestattet während der Analyse das leichte Nachfüllen von Reagenzien. Um eine etwaige Absorption zu vermeiden, ist vor dem Glasventil im Entwickelungsrohr eine kleine Kugel angebracht. Die Art der Handhabung dieses Apparates entspricht derjenigen des analogen Apparates von Piccini[1]). Die Analysen führten zu guten Ergebnissen. Die auf 0° und 760 mm reduzierten NO-Voll. sind mit 2,4174 bzw. 1,7011 zu multiplizieren, um die in den Lsgg. enthaltenen Milligramm N_2O_5 bzw. N_2O_3 zu erfahren. *Tr.*

G. Lunge. Über das Verhalten von salpetriger Säure gegen Methylorange[2]). — Von Arndt[3]) einerseits und Wegner[4]) andererseits ist die Behauptung aufgestellt worden, daß Methylorange durch salpetrige Säure nicht gerötet werde. Da diese Beobachtungen mit früheren Angaben des Vfs. im Widerspruch stehen, so hat Vf. den Grund dieses Widerspruchs aufzuklären versucht. Es zeigte sich nun, daß die älteren Angaben des Vfs. richtig sind, und daß salpetrige Säure auf den Indikator wie starke Mineralsäure wirkt, solange sie nicht den Farbstoff zerstört, was durch starke Verdünnung, Zusatz des Indikators ganz kurz vor der Sättigung und schnelles Austitrieren sich verhindern läßt. Die genannten Autoren haben bei ihren Versuchen den Indikator zerstört, konnten demgemäß auch keinen Umschlag erhalten. Vf. hat schließlich eine Lsg. durch starke Verdünnung von rauchender HNO_3 dargestellt, welche neben HNO_3 auch freie N_2O_3 enthalten mußte. Diese sogenannte Mischsäure hat er einerseits mit Phenolphtaleïn, andererseits mit Methylorange titriert, um festzustellen, ob die N_2O_3 zu den starken oder schwachen Säuren zählt. Es zeigte sich, daß N_2O_3 auf beide Indikatoren gleich stark einwirkt. In dieser Mischsäure wurde bei einem anderen Versuche der Gehalt an N_2O_3 oxydimetrisch ermittelt. Durch Vergleich der Resultate ergab sich die Richtigkeit der vom Vf. gemachten Beobachtung. *Tr.*

L. Francesconi u. G. Bresciani. Neue Methode zur Bereitung von Nitrosylchlorid[5]). — Vff. lassen Chlor auf Stickoxyd durch die katalytische Wirkung des Kohlenstoffs einwirken und können so in kurzer Zeit große Mengen von reinem NOCl darstellen. Die beiden Gase treten durch ein T-Stück in ein 10 bis 12 mm weites und 75 cm langes Glasrohr, das etwa 60 cm mit bei 150° getrockneter Tierkohle gefüllt ist. Das Glasrohr ist mit einem Glasmantel umgeben, durch welchen H_2O fließt, dessen Temp. mittels Thermometer gemessen wird. Die angewandte Tierkohle muß feinkörnig sein und wird auf 40 bis 50° gehalten, über 35°, unter 70°. Die aufeinander reagierenden Gase müssen trocken sein und das Verhältnis ihrer Voll. NO:Cl = 2:1. Das Cl wird am besten aus MnO_2 und rauch. HCl bereitet, um hierdurch einen gleichmäßigen Strom erzielen zu können. Ein leichter

[1]) Gazz. chim. ital. **11**, 269; vgl. JB. f. 1881, S. 1168. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 509—511. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **41**, 360. — [4]) Daselbst **42**, 156. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. **12**, II, 75—80.

Druck begünstigt die Kondensation und Bildung von NOCl. Zur Analyse wurde in eine Reihe von Röhren NOCl destilliert, die zugeschmolzenen Rohre wurden dann gewogen, das NOCl mit H_2O hierauf zersetzt und das Cl nach Volhard titrimetrisch bestimmt. Bei gew. Temp. ist NOCl gasförmig, bei starker Abkühlung eine rubinrote, leicht bewegliche Fl. Sdp. — 5,6° bei 751 mm. Mit fl. Luft abgekühlt, erstarrt es zu einer citronengelben, kristallinischen Masse. Smp. — 61 bis — 60°. Die kritische Temperatur ergab + 163 bis — 164°. Die Dichtebestimmungen waren übereinstimmend mit denjenigen von Sudborugh und J. H. Millar. *Tr.*

G. S. Fraps. Studien über Nitrifikation[1]). — Die Zahl der nitrifizierenden Organismen in einem gegebenen Boden verändert sich gemäß den Bedingungen, denen der Boden ausgesetzt ist. Die Tätigkeit der Organismen ist eine periodische. Einer raschen Nitrifikation können Perioden von verhältnismäßiger Untätigkeit vorangehen oder folgen. Die Inokulationsintensität eines mit N-haltigen Materien versehenen Bodens, d. h. sein Vermögen, Nitrifikation in einen sterilisierten Boden einzuleiten, vermehrt sich mit der Zeit während des ganzen Verlaufes der Versuche. Die nitrifizierenden Bakterien vermehren sich wahrscheinlich fortwährend im Lauf eines Versuches, doch gibt es Perioden, in denen sie sehr wenig nitrifizieren. Man kann das Inokulationsvermögen stark vermehren. Der Unterschied im Verhältnis der Nitrifikation von Baumwollensamenmehl und $(NH_4)_2SO_4$ in versch. Boden hängt von der Versch. der Organismen im Boden ab. Es gibt zwei Gruppen von nitrifiz. Organismen, von denen die eine Baumwollensamenmehl, die andere Ammonsulfat rascher nitrifiziert. Die relative Anzahl der einen oder anderen Gruppe läßt sich vermehren. Vier Gruppen von Organismen nehmen an der Nitrifikation Anteil. Die einen führen organ. Subst. in Ammoniumsalze über, die anderen verwandeln letztere in Nitrite, eine dritte Klasse macht aus Nitriten Nitrate und eine vierte erzeugt aus organ. Stoffen Nitrite und Nitrate. Um den Wert des Mittels, welches versch. Boden dem Wachstum der nitrifiz. Organismen darbieten, zu vergleichen, muß der Boden dieselbe Zahl von nitrifiz. Bakterien enthalten. Vf. beschreibt eine Methode hierzu. *Tr.*

Demetrio Helbig. Neue Synthese von Salpetersäureanhydrid[2]). — Vf. hat auf N_2O_4, das er aus salpetersaurem Blei darstellte, in einem besonderen Apparate, an dem alle Gummiverbb. vermieden waren, Ozon einwirken lassen und ist hierbei zu N_2O_5 gelangt. Das Ozon wurde mittels des Ozonapparates von Siemens und Babo gewonnen. Das Rohr, in dem das Anhydrid verdichtet wurde, war in einem weiten Dewar-Cylinder eingetaucht, auf dessen Boden sich etwas flüssige Luft befand, deren Oberfläche etwa 2 bis 3 cm vom unteren Ende des Rohres entfernt war. N_2O_4 absorbiert mit großer Heftigkeit das Ozon, doch bleibt eine Spur N_2O_4 unangegriffen. Das N_2O_5 kondensiert sich in glänzenden, weißen Kristallen. Das nicht in Rk. getretene N_2O_4 wird durch nochmalige Behandlung mit Ozon oxydiert. Der Smp. von N_2O_5 ist 30 bis 30,5°. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß

[1]) Amer. Chem. J. **29**, 225—241. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. **12**, I, 211—214.

N_2O_5 durch ein gewogenes Rohr, das mit met. Cu gefällt ist, geleitet und der N dann gemessen wurde. *Tr.*

Valentiner und Schwarz. Verfahren zur Darstellung reiner, hochgrädigster Salpetersäure. [D. R.-P. Nr. 144633][1]). — Reine, hochgrädigste HNO_3 wird im Vakuum unter Verwendung von soviel H_2SO_4 zur Zersetzung des Salpeters dargestellt, daß am Schluß der Operation Bisulfat gebildet ist. Von der zur Zersetzung des Salpeters erforderlichen Schwefelsäure wird zuerst nur ungefähr ein Drittel und die übrige Menge entsprechend der abdestillierenden Salpetersäure allmählich zugesetzt. *Op.*

Plath. Neuer Apparat zur Herstellung reiner, heller und konzentrierter Salpetersäure[2]). — Bei den ohne Vakuum arbeitenden Apparaten wird die Säure durch Abflußschlangen zu sehr gekühlt, um die nitrosen Gase aus der kalten Säure durch Abblasen ohne nachträgliche Wiedererhitzung entfernen zu können. Plath vermeidet diesen Übelstand, indem die aus den senkrechten Kühlrohren kommende Säure in einer zwischen diesen und den Sammelgefäßen eingeschalteten Schlange gekühlt wird. Es kann hierbei ein weiteres Abblasen der Säure stattfinden, wenn man der Säure Luft entgegen leitet. Die Luft hat während des Ablaufens Gelegenheit, an der Säure entlang zu streichen und entfärbt die letztere. Man kann gleichzeitig die Schlange richtig temperieren. Der lange Kühlweg ist wirkungsreicher als einfaches Abkühlen. Die Luft kann sowohl durchgeblasen, als auch durchgesaugt werden. Der Apparat [Engl. Pat. Nr. 9133 (1901)] kann von den Ver. Tonwarenwerken Akt.-Ges., Charlottenburg b. Berlin, bezogen werden. *Tr.*

C. W. Volney. Fabrikation von Salpetersäure. III. Teil[3]). — Vf. bespricht zunächst die versch. Verfahren, bei denen die HNO_3 durch Zers. von Salpeter mit versch. Stoffen sich bewerkstelligen läßt und kommt dann auf die neuen Versuche zu sprechen, welche zur Salpeter- bzw. Salpetersäuregewinnung den atm. Stickstoff zu verwerten suchen. Anknüpfend an die Versuche von Rayleigh, bei denen durch Einw. starker Induktionsströme auf atm. Luft salpetrige und Salpetersäure erhalten wurde, werden weitere Experimente und Versuche besprochen, welche von anderen Forschern unternommen worden sind, um das genannte Problem praktisch zu ermöglichen. Berücksichtigt sind hierbei besonders die Arbeiten von Lepel, Muthmann und Hofer, von Bradley und Lovejoy, Ostwald sowie von Siemens u. Halske. *Tr.*

H. Erdmann. Über Orthosalpetersäure $N(OH)_5$[4]). — Vf. hat früher darauf hingewiesen, daß die Verb. $N(OH)_5$ bei gew. Temp. beständig zu sein scheint, da, wenn man durch wässerige HNO_3 bei 15° trockene Luft durchleitet, je nach der Konz. stärkere oder schwächere Säure durch Verdunstung fortgeht und in jedem Falle eine HNO_3 mit 64 Proz. hinterbleibt. Für $N(OH)_5$ berechnen sich 63,63 Proz. HNO_3. Da diese Angabe des Vfs. von seiten F. W. Küsters eine abfällige Kritik erfahren hat, so antwortet Vf. auf diese Kritik und hält seine frühere Ansicht Küsters Angriffen gegenüber in vollem Maße aufrecht. *Tr.*

---

[1]) Patentbl. **24**, 1377. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 249. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 780—781. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1001—1004.

F. W. Küster. Über Salpetersäurehydrate[1]). — Vf. hat auf der Naturforscher-Versammlung zu Kassel einen Vortrag über Salpetersäurehydrate gehalten, in dem er die von Erdmann über diesen Gegenstand publizierten Resultate und Schlüsse als unrichtig bezeichnet hat. Da Erdmann hierauf geantwortet hat, so stellt Vf., ohne auf Erdmanns Entgegnung näher einzugehen, in dieser Mitteilung nur einige Punkte richtig, indem er hierbei besonders an die Beobachtungen von Knietsch über $SO(OH)_4$ und die Gefrierpunktskurve von Altschul mit ihren merkwürdigen Knicken und Wendepunkten anknüpft. *Tr.*

V. H. Veley und J. J. Manley. Dichten von konzentrierter Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen[2]). — In dieser Arbeit wird nach einer historischen Einleitung zunächst die Reinigung der Säure beschrieben. Säuren unter 68 Proz. wurden im Vakuum fraktioniert destilliert, bei Säuren von 68 bis 99,5 Proz. wurde Säure von erstgenannter Konz. mit dem gl. Vol. H_2SO_4 destilliert und das Destillat nochmals über Silber und Baryumnitrat destilliert. Die so gewonnene Säure gibt dann beim weiteren Reinigen im Vakuum eine 98 bis 99,5 %ige Säure, N_2O_4 geht in den ersten Anteil über, während im Rückstand der größere Teil des Wassers verbleibt. Um eine möglichst wasserfreie Säure zu erhalten, wurde Säure von 99,5 Proz. nochmals in einem Apparate destilliert, der im Prinzip der Carréschen Eismaschine ähnelt. Eine farblose Säure von 99,97 Proz. konnte so erzielt werden. Es folgt dann die Beschreibung der analytischen Methoden, die zur Gehaltsbestimmung dienten, sowie die Angabe über die Dichtebestimmungen. In Tabellen sind die Zahlen für die Dichten bei 4, 10, 15, 20 und 25° zusammengestellt. Aus graphischen Darstellungen ergibt sich, daß die physikalischen Eigenschaften der HNO_3 Veränderungen zeigen bei 63,6 Proz. ($HNO_3 . 2H_2O$), bei 70 Proz. ($2HNO_3 . 3H_2O$) und 77,9 Proz. ($HNO_3 . H_2O$). Die Abweichungen von Lunges Werten sind in den meisten Fällen nicht größer als 1 Tl. in 300 Tln., der größte Unterschied, annähernd 1 Tl. in 220 Tln., liegt innerhalb 77 und 86 Proz. *Tr.*

Victor Herbert Veley und John Job. Manley. Einige physikalische und chemische Eigenschaften der starken Salpetersäure[3]). — Vff. weisen auf den nahen Parallelismus zwischen HNO_3 und H_2SO_4, zwischen den Grenzen 94 und 100 Proz. hin. Hartley nimmt eine Orthosalpetersäure H_3NO_4 an, während andere Autoren für die wasserfreie Säure die dimolekulare Formel $H_2N_2O_6$ zugrunde legen. Säuren von 78 bis 100 Proz. scheinen Gemische dieser beiden Säuren zu sein, die erstere Säure ist der aktive, die zweite der inerte Bestandteil. Es werden diese Verhältnisse mit denen der konz. Schwefelsäure verglichen. Vff. haben nun die Dichten, sowie die Kontraktionen für Säuren von 78 bis 100° ermittelt. Die Dichten, aufs Vakuum bezogen, sind bei 4°/4°, 14,2°/4° und 24,2°/4° bestimmt und bezugnehmend auf den Prozentgehalt der Säure in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Werte von 78 bis 92 Proz. liegen auf einer Geraden, diejenigen von 92 bis 100 Proz. unter der Geraden, den tiefsten Punkt der Kurve

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 1079—1080. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 1227—1230. — [3]) Chem. Soc. J. **83**, 1015—1017.

beobachtet man bei etwa 96 Proz. Diese Erscheinung ist analog derjenigen, die von anderen Autoren bei H_2SO_4 beobachtet worden ist. Die Kontraktionen wurden nach der Gleichung $C_1 = C - \alpha(\Delta p)$ berechnet. Die Werte von $C \times 10^{-5}$ von 78 bis 92 Proz. stimmen mit denjenigen, die sich aus der Gleichung ableiten, überein, von 92 bis 100 Proz. tritt Divergenz ein, das Maximum ist bei etwa 96 Proz. *Tr.*

A. Saposchnikow. Eigenschaften von Mischungen der Salpetersäure mit Schwefelsäure[1]). — Vf. bestimmte die Dampfspannung und Zusammensetzung der Salpetersäuredämpfe in Gemischen der Salpeter- und Schwefelsäure, die spez. Geww. der Mischungen und ihre Leitfähigkeit. Die Dampfspannung wurde nach der dynamischen Methode von Doyer[2]) bei 25° bestimmt. Die angewendete Salpetersäure hatte eine $D^{15}_{15} = 1{,}5144$, in ihr waren 98,95 Proz. HNO_3 und 0,88 Proz. N_2O_4 enthalten. Die D^{15}_{15} der H_2SO_4 war 1,8410. Besondere Versuche zeigten, daß die aus der Säure durch Luft mitgeführten Gase aus HNO_3 bestehen. Das spez. Gew. der Mischungen wurde bei 25° im Ostwaldschen Pyknometer mit einer Salpetersäure von 94,85 Proz. HNO_3, 2,98 Proz. N_2O_4 und 2,67 Proz. H_2O ausgeführt, die verwendete Schwefelsäure war reines Monohydrat. Die Leitfähigkeit wurde auf gewöhnliche Weise bei 25° bestimmt.

Gew.-Proz.		Dampfspannung bei 25°	Gew.-Proz.		D^{25}_{25}	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{-4}$
HNO_3	H_2SO_4	mm	HNO_3	H_2SO_4		
100,00	0,00	46,20	100,00	0,00	1,5100	479,7
97,23	2,77	41,24	99,00	1,00	1,5131	422,7
90,05	9,95	40,80	97,95	2,05	1,5211	379,0
81,21	18,79	40,87	94,88	5,12	1,5397	433,0
70,06	29,94	39,10	90,31	9,69	1,5670	517,5
60,24	39,76	34,48	80,60	19,40	1,6192	619,5
50,28	49,72	30,30	70,69	29,31	1,6608	659,2
40,10	59,90	25,30	61,34	38,66	1,7087	670,1
30,20	69,80	19,38	49,64	50,36	1,7506	681,7
20,23	79,77	12,50	40,67	59,33	1,7898	714,5
10,47	89,53	5,00	30,64	69,36	1,8213	761,7
			20,94	79,06	1,8595	807,9
			12,54	87,46	1,8807	905,2
			10,68	89,32	1,8810	954,7
			7,80	92,20	1,8734	1013,0
			5,25	94,75	1,8638	974,1
			2,79	97,21	1,8514	787,9
			0,00	100,00	1,8380	145,8

Aus den angegebenen Werten schließt Vf., daß bei Ggw. von 75 und mehr Proz. H_2SO_4 ein Teil der HNO_3 Wasser abgibt und N_2O_5 entsteht. Es liegt kein Grund vor, eine chemische Einw. der Säuren aufeinander anzunehmen. Weitere Untersuchungen über verdd. Säuren werden folgen. *Kpn.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 1098—1112. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 6, 481; JB. f. 1890, S. 153.

W m. H. Easton. Die Reduktion von Salpetersäure in Metallnitraten zu Ammoniak durch den elektrischen Strom [1]). — Nach Luckow [2]) wird HNO_3 zwischen zwei Platinpolen weder allein, noch in Ggw. von H_2SO_4 zu NH_3 reduziert. Fügt man jedoch $CuSO_4$ zur verd. HNO_3, so tritt beim Elektrolysieren die Bildung von $(NH_4)_2SO_4$ ein. Vortmann [3]) hat nun versucht, diese Rk. zu einer quantitativen Bestimmung der HNO_3 zu verwerten und gibt hierfür eine Vorschrift, doch konnten nach Vf. keine günstigen Resultate danach erhalten werden. Vf. hat deshalb Stromstärke, Zeit, Stromdichte an der Anode, den Betrag von $CuSO_4$ und Nitrat sowie den Charakter der Kathode in ihrem Einfluß auf dieses Verfahren geprüft. Es zeigte sich nun, nachdem auf die einzelnen Bedingungen bei den versch. Versuchen Rücksicht genommen wurde, daß 0,5 g KNO_3 in $2^1/_2$ Std. mit 1 Amp. reduziert werden konnten. Die Menge des $CuSO_4$ spielt eine wichtige Rolle, ist dieselbe nicht genügend, so kann nicht aller N als NH_3 gewonnen werden. Eine Platinschale diente als Kathode und setzte sich auf dieser das Cu ab. Ist alles Cu abgeschieden, was bei Vermehrung der Stromstärke nicht der Fall ist, so dampft man die Flüssigkeit ein und destilliert das NH_3 in bekannter Weise ab. Ersatz der Pt-Schale durch Cu- oder Pb-Platten bewährte sich nicht. Bei der Elektrolyse von Kupfernitrat ohne $CuSO_4$ konnte der N quantitativ bestimmt werden. Bei $AgNO_3$ gelang eine vollständige Reduktion nur nach Zufügen der gl. Menge $CuSO_4$, desgleichen bei Co- und Cd-Nitrat. *Tr.*

W. R. Lang und W. M. Wilkie. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Indigo mit Beziehung auf die Bestimmung von Nitraten nach der Indigo-Carminmethode [4]). — Da bei einer Reihe von Versuchen mit verd. Kaliumnitrat, H_2SO_4, und Indigo beim Titrieren mit $KMnO_4$ anormale Resultate erhalten wurden, sobald die H_2SO_4- und H_2O-Menge schwankte, so haben Vff. die Ursachen dieser Fehler untersucht. Es zeigte sich, daß die H_2SO_4-Menge sowie Temp. hierbei eine wichtige Rolle spielen. Bei zunehmender H_2SO_4-Konz. kann der Verbrauch des $KMnO_4$ bis nahezu aufs Doppelte für dieselbe Indigomenge kommen. Indem die Mengenverhältnisse variiert werden, gelangt man zu versch. Resultaten. Es sei deshalb, wenn man einige Genauigkeit erzielen will, nötig, eine absol. Gleichmäßigkeit der Bedingungen, sowohl was Zeit und Temp. betrifft, einzuhalten und sich einer best. Menge H_2SO_4 zu bedienen. *Tr.*

J. K. Phelps. Die titrimetrische Bestimmung der Salpetersäure [5]). — Vf. beschreibt eine Methode, die sich am nächsten an Hollands [6]) Methode anschließt. Die Nitratlsg. befindet sich in dem Kolben des Apparates, wird in diesem auf ein kleines Vol. eingekocht und nach Entfernen der Flamme saugt man einen Überschuß einer titrierten Ferrosulfatlsg. sowie etwas HCl ein, ohne jedoch Luft in den App. gelangen zu lassen. Durch Erhitzen stellt man hierauf den Überdruck wieder her, kocht bis auf 10 bis 15 ccm ein, neutralisiert die Säure

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1042—1044. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 19, 11; vgl. JB. f. 1880, S. 1139. — [3]) Ber. 23, 2798; vgl. JB. f. 1890, S. 2375. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 673—674. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 357—362. — [6]) Chem. News 17, 219.

alsdann mit Na_2CO_3-Lsg. und titriert schließlich nach dem Abkühlen des Kolbens das überschüssige Ferrosulfat jodometrisch oder mit $KMnO_4$ zurück. Im letzteren Falle wird die Fl. mit 600 ccm H_2O verdünnt, mit 2 bis 3 g $MnCl_2$ versetzt und auf hellrot titriert. Der App. besteht aus einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen mit Ein- und Auslaßrohr. Als Einlaß dient ein Hahntrichter mit unten eingeschnürtem Rohr, als Auslaß ein zweimal rechtwinklig gebogenes Kugelrohr, das 3 cm tief in ein mit Hg gefülltes Reagenzrohr eintaucht. Die Methode gab sehr genaue Resultate, da sie gestattet, O leicht und vollständig zu entfernen, solange Stickoxyd mit Ferrosalz in Berührung ist. Kocht man nur so lange, bis die dunkel gefärbte Verb. von NO mit Ferrosalz zerstört ist, so findet nur unvollständige Reduktion der HNO_3 statt. Bei größter Genauigkeit dürfen Ammonsalze nicht zugegen sein. *Tr.*

Débourdeaux. Über die volumetrische Bestimmung des Salpeterstickstoffs [1]. — Dieses Verfahren beruht darauf, daß man Oxalsäure auf die Salpetersäure einwirken läßt und die nicht zerstörte Oxalsäure mit $KMnO_4$ zurücktitriert. Hierzu wird folgendes bemerkt. Bei Siedehitze wird durch 20%ige Schwefelsäure die Oxalsäure nicht zerstört. Bei gleicher Verdünnung reagiert Salpetersäure kaum auf eine Oxalsäurelsg., wohl aber, wenn man Mangansulfat zugibt. 4 bis 6 g Mangansulfat und 11 bis 14 ccm konz. H_2SO_4 für 100 ccm Gesamtvolumen liefern die günstigsten Bedingungen. Die Temperatur von 94°, bei der sich die Reaktion vollzieht, sucht man langsam zu erreichen. Um Salpetersäureverluste zu vermeiden, erhitzt man in einem mit Rückflußkühler verbundenen Ballon. Auch bei Anwesenheit von Stoffen, die $KMnO_4$ reduzieren, läßt sich das Verfahren anwenden, wenn man die nicht angegriffene Oxalsäure als Kalksalz fällt und bestimmt. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Oxalsäure in Gegenwart von Vanadiumsulfat führt zu Stickoxyd, ist aber nur bei gewissem Gehalt an Schwefelsäure und Vanadin theoretisch. *Tr.*

Paul Liechti und Ernst Ritter. Über die Anwendbarkeit der Schlösingschen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen [2]. — Vff. haben an Stoffen, die relativ geringe Mengen Nitratstickstoff bei Ggw. von viel organischen Körpern enthielten, die genannte Methode geprüft. Als Entwickelungsgefäß diente ein Kolben aus Schottschem Glas, das entwickelte NO-Gas wurde über Hg aufgefangen und dann auf seine Reinheit geprüft. Es verblieb hierbei immer etwa 0,1 ccm unabsorbierbarer Rest, der aber vernachlässigt werden kann. Bei Anwendung von ausgekochter NaOH als Sperrflüssigkeit wurden stets zu niedrige Resultate erzielt. Die Prüfung der Methode erstreckte sich auf Bestimmung von Nitraten neben Ammonsalzen und Harnstoff, sowie in Erde, Menschenharn, Kuhharn, Jauche, Mistjauche und Stallmist. In der von den Vff. vorgeschlagenen Arbeitsweise lieferte die Schlösingsche Methode vorzügliche Resultate; es werden die Angaben von Pfeiffer und Thurmann, wonach N-haltige organ. Substanzen auf die Genauigkeit der Methode Einfluß haben sollen, widerlegt. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **136**, 1668—1669. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 205—232.

Th. Pfeiffer. Über die Bestimmung des Nitratstickstoffs neben organischem Stickstoff[1]. — Vf. zeigt gegenüber obigen Ausführungen durch weitere experimentelle Beispiele, daß die Ggw. von Ammonium bzw. organischen Stickstoffverbindungen einen vermindernden Einfluß ausübt. Worauf diese Erscheinung zurückzuführen ist, konnte nicht festgestellt werden, doch liegt eine etwaige Bildung von N_2O_3 nicht vor. *Tr.*

A. Wohl und O. Poppenberg. Stickstoffbestimmung in Nitraten und Salpetersäureestern[2]. — Das von den genannten Autoren angewandte Verfahren beruht, wie die Methode von Lunge, auf dem von Crum aufgefundenen Prinzip der Stickoxydentwickelung aus Nitraten durch Einwirkung von Quecksilber und Schwefelsäure, ersetzt aber die Volumbestimmung im Nitrometer durch die Druckmessung am Manometer. Die Lösung und Zersetzung der Substanz und die Bestimmung des NO geschieht im Glaskolben mit eingeschliffenem Hahn. *Tr.*

Phosphor.

Oliver C. Farrington. Über das Vorkommen von freiem Phosphor in dem Saline-Township-Meteoriten[3]. — Beim Anbohren dieses Meteoriten zwecks Zerkleinerung entströmte den Bohrlöchern in einer Tiefe von 5,5 cm ein Geruch, der an weißen Phosphor erinnerte. Durch folgende Experimente konnte das Vorhandensein von freiem P in diesem Meteoriten nachgewiesen werden. Das vor Licht geschützte Auge sah in den Löchern leuchtende Flecke und ein über die Löcher gehaltener $AgNO_3$-Papierstreifen schwärzte sich. Wurde das Bohrpulver mit HNO_3 und Molybdänlsg. behandelt, so entstand ein gelber Niederschlag. Die den Bohrlöchern entströmenden Dämpfe hielten etwa 2 Std. an, verminderten sich dann, doch war nach 18 Std. der charakteristische Geruch noch erkennbar. Der P fand sich in dem Meteoriten nur lokal vor und in geringer Menge in einer weißbraunen Stelle, während die Farbe der sonstigen Masse grünlichschwarz ist. Alle diese Eigenschaften sprechen für das Vorkommen von freiem P in dem genannten Meteoriten. Es würde das der erste Fall sein, daß dieses Element in freiem Zustande in der Natur gefunden ist. Der Meteorit kann nicht von der Erde stammen, bei seiner Bildung kann freier O nicht zugegen gewesen sein und das Innere des Meteoriten kann nicht einem hohen Hitzegrade ausgesetzt gewesen sein. *Tr.*

Rudolf Schenck. Untersuchungen über den Phosphor[4]. — In dieser Arbeit bespricht Vf. die eigenartigen und höchst merkwürdigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des *hellroten Phosphors*, der durch Erhitzen von weißem Phosphor in Phosphorbromür sich bildet. Der hellrote Phosphor enthält immer Phosphorbromür, das durch Behandlung mit Wasser in H_3PO_3 übergeht. Letztere konnte dem Phosphor nicht völlig entzogen werden. Besonders charakteristisch für diesen hellroten Phosphor ist seine völlige Ungiftigkeit, sowie sein Verhalten beim Erhitzen. Im CO_2-Strom erhitzt, wird er allmählich schwarz, nimmt aber beim Abkühlen seine ursprüngliche Färbung wieder an.

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 612—617. — [2]) Ber. 36, 676—684. — [3]) Sill. Amer. J. 15, 71—72. — [4]) Ber. 36, 979—995.

Ammoniak oder besser Piperidin (10 bis 20 Proz.) führen ihn in einen schwarzen Körper über, nebenbei entsteht Phosphorwasserstoffgas, während die Lösung unterphosphorige Säure enthält. In diesem schwarzen Produkte liegt eine schwarze, salzartige Verbindung einer gelbroten Säure vor. 50%ige wässerige Piperidinlsg mit dem roten Phosphor verrieben, gibt eine intensiv dunkelrote Lsg., auch mit alkoholischem Kali liefert er eine rotgefärbte Lsg. Die erwähnte Säure scheint nach Vf. nichts anderes als ein schwach saurer *Polyphosphorwasserstoff* zu sein und die roten Lsgg. wären demnach Polyphosphidlsgg. Da die Annahme eines sauren Phosphorwasserstoffs etwas auffällig erscheint, so hat Vf. sich eingehend mit den Eigenschaften des festen Phosphorwasserstoffs beschäftigt und durch Behandlung desselben mit Piperidin das Piperidinsalz eines Phosphorwasserstoffs, $P_{10}H_4$, erhalten. Durch die Bildung eines analogen Ammoniumsalzes sucht Vf. die Natur des schwarzen Produktes zu erklären, das bei Einw. von NH_3 auf feinverteilten roten Phosphor entsteht, der durch Belichtung oder durch Erhitzen des weißen Phosphors in Lösungsmitteln sich bildet und irrtümlich für Arsen oder schwarzen Phosphor angesprochen worden ist. *Tr.*

Alfred Stock. Über die Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Phosphor[1]). — Vf. macht, da von Schenck[2]) über ähnliche Versuche berichtet worden ist, Mitteilung über seine eigenen, noch nicht abgeschlossenen Versuche, bei denen er zu ähnlichen Ergebnissen wie Schenck gelangt ist. Wird farbloser P mit flüssigem NH_3 über seinen Smp. erwärmt, so entsteht neben NH_3 und PH_3 ein feines, tiefschwarzes Pulver, das an feuchter Luft, unter H_2O oder durch Säuren, in einen orangeroten Körper übergeht. Der schwarze Körper könnte eventuell P_2NH_2, der rote P_4O sein. Vf. bespricht dann noch versch. Produkte, die von Schenck beschrieben sind, z. B. die mit Basen erhaltenen dunklen Körper, die genannter Forscher als Salze eines schwach sauren Polyphosphorwasserstoffs ansieht und kann sich in dieser Hinsicht nicht ganz der Ansicht Schencks anschließen. *Tr.*

Rudolf Schenck. Untersuchungen über den Phosphor[3]). — Im Anschluß an seine frühere Arbeit[4]) und bezugnehmend auf eine solche von Stock[5]) teilt Vf. folgendes mit. Wird P_4H_2 mit reinem Piperidin, das mit versch. Trockenmitteln (KOH, BaO) entwässert war, im geschl. Rohr im Wasserbade erhitzt, so zeigten die schwarzen Produkte, für die früher die Formel $P_{10}H_4(C_5H_{11}N)$ aufgestellt worden war, je nach der Trockenheit der Base versch. P-Gehalt. Als Piperidin mit Na getrocknet und der obige Vorgang unter besonderen Vorsichtsmaßregeln wiederholt wurde, lagen die Analysenwerte zwischen denjenigen der Formeln $P_4H_2(C_5H_{11}N)$ und $P_5H_2(C_5H_{11}N)$. Die schwarze Substanz ist demnach als Salz von P_4H_2 aufzufassen, dem noch P beigemengt ist. Letzterer rührt von einer Zersetzung von P_4H_2 her, es ist also, wie aus dem Gesagten ersichtlich, der schwarzen Verb. nicht die Formel $P_{10}H_4$ zuzuschreiben. Ferner sei die schwarze Verb., die durch Einw. von NH_3 auf hellroten P entsteht, nicht als NH_4-Salz eines Polyphos-

[1]) Ber. 36, 1120—1123. — [2]) Daselbst, S. 979. — [3]) Daselbst, S. 4202—4209. — [4]) Daselbst, S. 979; vgl. vorst. Ref. — [5]) Ber. 36, 1120; vgl. vorst. Ref.

phorwasserstoffs, sondern als $P_4H.NH_4$ oder $P_4H_2.NH_3$ anzusprechen. Vf. gibt dann die Bedingungen an, unter denen die Überführung des weißen P durch 25 %iges NH_3 in schwarze Verbb. gelingt, die Flückiger für As hielt. Vf. hat früher die Geschwindigkeit der Umwandlung des weißen P in Bromphosphorlsg. gemessen und hatte die Rk. als bimolekular erklärt. Eine Wiederholung dieser Verss. läßt sie als monomolekular erscheinen. *Tr.*

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart u. Schulz und R. Schenck. Hellroten Phosphor enthaltende Zündmassen für Zündhölzer und sonstige Zünder, sowie Anstrichmassen für Reibflächen. [D. R.-P. Nr. 144456][1]. — Zur Herstellung dieser Zündmassen gelangt hellroter Phosphor zur Verwendung, wie solcher durch Umwandlung des weißen Phosphors in Lösungsmitteln, welche gleichzeitig Katalysatoren sind (z. B. Bromphosphor), erhältlich ist. *Op.*

M. Muir, R. Schenck und P. Marquart. Scharlachphosphor. Eine neue, chemisch aktive Varietät von rotem Phosphor und seine Verwendung bei der Herstellung von Zündhölzern[2]. — Bei Versuchen, die Muir ausführte, um die sog. roten Phosphorsulfide zur Zündholzfabrikation zu verwerten, zeigten sich besondere Schwierigkeiten, indem diese sog. roten Sulfide nicht frei von gewöhnlichen gelben Sulfiden erhalten werden konnten. Schenck, der nun Muir über die Beschaffenheit der sog. roten Sulfide, die er für feste Lsgg. von gew. gelben Sulfiden in irgend einer Form von rotem P hält, aufklärte, machte Muir mit einer ziegelroten Varietät des P bekannt, die sich als vorzügliche Grundlage zur Bereitung von Streichhölzern eignete. Diese Varietät ist nicht giftig, raucht nicht, verursacht nicht die spez. P-Krankheiten für die Arbeiter und läßt sich wie gew. P bei der Zündholzfabrikation verwerten. Diese dritte Form, über deren Herstellung und charakteristische Eigenschaften schon an anderer Stelle[3]) berichtet worden ist, steht in ihren Eigenschaften zwischen den zwei bekannten Varietäten. Am besten erhält man diese Substanz, wenn man eine 10 %ige Lsg. von weißem P in PBr_3 zum Sieden erhitzt. Sie zeigt große Neigung, fremde Substanzen in sich aufzunehmen, z. B. kann sie Jodid bzw. Sesquisulfid vom P, die in PBr_3 gelöst sein können, enthalten. Erhitzt man Schencks P in einem indifferenten Gasstrome auf höhere Temperaturen, so wird er dunkler, schließlich schwarz, nimmt aber beim Abkühlen die ursprüngliche rote Farbe wieder an. Chemisch aktiv erweist sich diese Varietät besonders gegen verd. HNO_3 und gegen heiße NaOH. Auffallend ist ferner ihr Verhalten gegen NH_3, verd. Piperidin oder Diäthylamin. Die rote Farbe geht in Schwarz über unter geringer Entw. von PH_3, doch stellen Säuren die rote Farbe wieder her. Die schwarzen Körper scheinen Salze von einem festen Phosphorwasserstoff zu sein. Da dieser P, mit oxydierenden Substanzen gemischt, nicht explosiv ist, nach dem Trocknen sich aber auf rauher Fläche entzünden läßt, so ist hierdurch ein technisches Problem günstig gelöst. In der sich hieran anschließenden Diskussion berichtet Ramsay, daß er in Marburg eine Katze gesehen, die 50 g des genannten P ohne Nachteil

[1]) Patentbl. 24, 1506. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 1225—1227. — [3]) Daselbst 21, 368; 22, 494.

verschluckte. Er meint, daß diese neue Form vielleicht eine feste Lsg. von P_4H_2 in rotem P oder ein Gemisch beider sein könne. Auch von anderen Fachgenossen werden noch Mitteilungen bzw. Anfragen über diesen Gegenstand gemacht. *Tr.*

Fred. Bale. Neue Verbindungen von Phosphor für die Herstellung von Zündhölzern [1]). — Wenn man gelben Phosphor mit Kohlenwasserstoffen, speziell Naphtalin erhitzt in Ggw. von H_2O, erhält man Substanzen, die sich zur Herstellung von Streichhölzern eignen, da der Kohlenwasserstoff geeignet ist, die schädlichen Wirkungen des P und seiner Oxydationsprodukte zu vermindern. *Tr.*

G. Kassner. Über phosphorhaltige und phosphorfreie, überall fangende Zündhölzer [2]). — Vf. gibt zunächst einen kulturgeschichtlichen Rückblick über die verschiedenen Mittel, die dem Menschen zum Feueranmachen dienten. Da das Volk nach einem überall fangenden Streichholz verlangt, so würde durch das neue Gesetz über die Herstellung und den Verkehr mit Phosphorzündwaren und die hierdurch bedingte Ausschließung des gew. P für Streichhölzerfabrikation der Bedarf nach einem Zündholze sich bemerkbar machen, das, ohne giftige Eigenschaften zu haben, doch auf jeder Zündfläche sich entzünden läßt. Ein solches Zündholz liegt nach Vf. in dem vom Deutschen Reiche angekauften Zündholze, welches den Namen „Triumph" führt, vor. Bringt man die in den „Schweden" enthaltenen Stoffe mit $KClO_3$ zusammen in eine Mischung und bildet daraus den Kopf der Hölzer, so werden sie zwar überall entzündlich, lassen sich aber technisch nicht verwerten, wenn nicht ein Stoff ohne Störung des Zündeffektes die Brisanz des Zündholzes herabzusetzen vermöchte. Als ein solcher Stoff ist nun das Calciumplumbat in die Zündholzfabrikation eingeführt worden, welches nicht bloß O abgibt, sondern auch eine katalytische Wirkung auf das gleichzeitig vorhandene $KClO_3$ ausübt. Durch dieses Salz wird die Dissoziation des $KClO_3$ und die Entzündung verzögert, so daß keine Explosion, sondern nur ein langsames Abbrennen erfolgt. Vf. erklärt im Anschluß hieran den Begriff der positiven und negativen Katalysatoren und spricht zum Schluß auch von überall entzündbaren Hölzern, die man in Frankreich hergestellt hat, die aber nach der Ansicht des Vf. von der deutschen Ware übertroffen werden. *Tr.*

Henri Giran. Untersuchungen über den Phosphor und die Phosphorsäure [3]). — Da über den Wert, der allgemein angenommen wird als Ausdruck für die Umwandlung des weißen in roten Phosphor, eine Ungewißheit existiert, so hat Vf., um diesen Wert zu präzisieren, die Verbrennungswärme versch. Varietäten von P ermittelt, ferner die Wärmemenge, welche frei wird, wenn man diese P-Varietäten in Brom löst. Die so erhaltenen Resultate stimmen nicht nur untereinander überein, sondern auch mit demjenigen, welches man bei Anwendung der thermodynamischen Prinzipien beim Studium der allotropen Umwandlung des P erhält. Die Umwandlung des weißen in roten P macht etwa 4 cal. frei. Es zeigt sich hier vollkommene Analogie zwischen P und As. Da von verschiedenen Forschern der violette krist. P als mit

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 1277. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 1129—1131. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **30**, 203—288; Compt. rend. **136**, 550—552, 677—680.

amorph. rotem P identisch angenommen wird, so hat Vf. den Wert für die Umwandlung dieser beiden Varietäten ermittelt (+ 0,46 cal.), doch gestattet der gefundene Wert, dessen Größe sich innerhalb der Versuchsfehler bewegt, keine weitere Schlußfolgerung. Im Anschluß hieran werden die drei Varietäten von P_2O_5 (amorph, krist. und glasig) untersucht. Die frisch bereiteten Lsgg. der drei Varietäten in H_2O enthielten nur Metaphosphorsäure. Aus den Lösungswärmen leitet Vf. den Wert der thermischen Phänomene ab, welche ihre reziproken Umwandlungen begleiten. Die reziproken Umwandlungen der drei Anhydride sind: P_2O_5 (krist.) = P_2O_5 (amorph) + 6,98 cal., P_2O_5 (am.) = P_2O_5 (glas.) + 4,72 cal., P_2O_5 (krist.) = P_2O_5 (glas.) + 11,70 cal. Das Verbrennungsprodukt des P in atmosph. Luft besteht hauptsächlich aus amorphem Anhydrid, enthält nur eine sehr geringe Menge der beiden anderen Varietäten. Das dritte Kapitel der Arbeit behandelt die Hydratationsprodukte von P_2O_5, die Meta- und Pyrophosphorsäure. Besonders die letztere wurde eingehender untersucht und die Frage der Basizität ergründet. Aus diesen sehr ausführlichen Untersuchungen ergibt sich, daß Pyrophosphorsäure eine vierbasische Säure ist, die vier sehr stark saure, untereinander gleiche Funktionen aufweist. Die drei Phosphorsäuren sind drei starke Säuren, ihre Acidität nimmt regelmäßig ab, wenn die Hydratation zunimmt. Auf Grund der thermischen Beobachtungen gibt Vf. eine Erklärung für die Frage: „Warum man trotz der Tetrabasizität der Pyrophosphorsäure so leicht Salze vom Typus $P_2O_7M_2H_2$ und $P_2O_7M_4$ und so schwierig Salze $P_2O_7MH_3$ und $P_2O_7M_3H$ erhält". Vf. gelang es, ein *Mononatriumpyrophosphat*, $P_2O_7NaH_3$ (weißes Pulver), zu isolieren. Zum Schluß werden die Umwandlungsschnelligkeiten der Meta- und Pyrophosphorsäurelsgg. angeführt. Gelöste Metaphosphorsäure geht zuerst in Pyrophosphorsäure über, diese gibt dann Orthophosphorsäure. Die erstgenannte Umwandlung verläuft rasch, die zweite langsamer. In einer Übersicht werden schließlich die thermischen Werte einer großen Zahl von Reaktionen zusammengestellt. *Tr.*

C. Stich. Zur Löslichkeit des Phosphors [1]). — Vf. berichtet über gewichtsanalytische Bestimmungen, welche die Lsg. des Phosphors in fetten Ölen u. s. w. betreffen. Die Löslichkeit in Mandelöl beträgt 1,25 Proz., in Ölsäure 1,06 Proz., in Paraffin 1,45 Proz., in Wasser 0,0032 Proz., in Essigsäure 0,105 Proz. *Tr.*

Conrad Stich. Phosphor als Katalysator [2]). — Im Anschluß an frühere Arbeiten, welche die Haltbarkeit des Phosphors in Ölen betreffen, hat Vf. neuerdings sich mit der Frage befaßt, in welcher Weise sich der Säuregrad der benutzten Öle durch Einw. von P änderte und welche Bedeutung bei dieser Veränderung dem zugegebenen P zukommt. Es zeigte sich, daß die Säurebildung in Ölen durch P beschleunigt wird und von der Konz. an P sowie von der Intensität der Luftberührung abhängig ist. Die Säurebildung wird durch reines und ozonisiertes Terpentinöl gehemmt, so daß letzteres als Antikatalysator eingreift. *Tr.*

---

[1]) Pharm. Zeitg. 48, 343—344. — [2]) Daselbst, S. 304—306.

Balland. Über die Phosphormengen, die im Mehl enthalten sind[1]). — Da im Getreide und Mehl ein Teil des Phosphors sich in Form einer organischen Verbindung findet, eignen sich die Aschen dieser Produkte nicht zur Phosphorbestimmung. Vf. hat deshalb direkt nach einem Verfahren, das er später beschreiben wird, die Bestimmung ausgeführt. Er fand, daß 1 kg Brot mit 35 Proz. Wasser annähernd 0,53 bis 1,06 P enthielt. *Tr.*

Luigi Santi. Beitrag zum Studium des chemisch-toxikologischen Nachweises des Phosphors[2]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um eine kritische Besprechung der bekanntesten P-Bestimmungsmethoden. Das Verfahren von Mitscherlich versage zuweilen, ferner ließe sich ein Übergang der niederen Säuren des P ins Destillat kaum vermeiden und büße diese Methode, wenn die Phosphorescenz ausbleibt, viel an ihrer Beweiskraft ein. Bei der Modifikation von Scherer erhitzt Vf., um die Phosphorescenz bei dieser Methode mit heranzuziehen, die Substanz in einem einerseits mit einem CO_2-App., andrerseits mit einem Kühler in Verb. stehenden Kolben: Der Kühler ist mit einem Erlenmeyer-Kolben und dieser wieder mit zwei Péligot-Röhren verbunden, von denen die erste wenig CS_2, die zweite wenig abs. Alkohol enthält. Die Destillation erfolgt im CO_2-Strome. Destillat und Röhreninhalt werden vereinigt unter Nachwaschen mit Alkohol, alsdann trennt man von der CS_2-Lsg. die wässerig alkohol. Lsg. und bestimmt in einem Teile der eventuell im H-Strome abgedampften Lsg. nach dem Aufnehmen mit Alkohol den P in folgender Weise: 1. Prüft man mit einer alkohol. HgJ_2-Lsg. (Gelbfärbung), 2. mit alkohol. $AgNO_3$-Lsg. (Bräunung), 3. mit einem Tropfen einer ges. Kupferacetatlsg. (Gelb-, dann Rotfärbung), 4. mit ammoniak. AgCl-Lsg., 5. mit $HgCl_2$ (weiße, dann gelbe Trübung), 6. mit $HgNO_3$-Lsg. (brauner oder gelber Niederschlag). In dem anderen Teil der CS_2-Lsg. nimmt man nach dem Verdampfen den P mit Öl auf und bestimmt ihn durch Phosphorescenz nach Binda. Man kann so noch $^1/_{1000}$ mg P in Öl nachweisen. Die CS_2-Lsg. verdampft man am besten im H-Strome. Diese Methode läßt sich, wenn man in obiger Weise mit der CS_2-Lsg. arbeitet, auch bei mittels Alkohol konservierten Eingeweiden anwenden. Nach Vf. halten sich selbst kleine P-Mengen mit tierischen Substanzen ziemlich lange und lassen sich trotz beginnender Fäulnis selbst noch nach 20 Tagen nachweisen. Die Methode von Fresenius und Neubauer erlaubt eine Trennung des freien P von dessen niederen Säuren. Die Methode von Dussard und Blondlot hat Vf. gleichfalls modifiziert. Der Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork steht einerseits mittels eines T-Rohres mit einem H-App. und einem mit einer ammoniak. Ag-Lsg. gefüllten Glase, andrerseits mit einem in einer Pt-Spitze endigenden Brenner in Verb. Durch zwei an dem T-Rohr angebrachte Hähne kann man den H entweder durch die Ag-Lsg. oder durch den Brenner treiben. Der Brenner wird mit einer besonderen Vorrichtung gekühlt. Ist der Brenner angezündet, so aspiriert man durch ein über die Flamme gehaltenes Rohr, das mit einem mit wenig H_2O gefüllten Péligot-Rohr verbunden ist.

---

[1]) Compt. rend. **136**, 332—333. — [2]) Boll. chim. farm. **41**, 777—784 u. 813—819; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 197—199.

Die Resultate mit diesem App. sind günstig, doch ist die genannte Methode nicht so empfindlich, wie es von Nattermann und Hilger angegeben wird. Im Marshschen App. ließ sich P nicht bestimmen, da zwar ein Teil PH_3 sich in roten P und H zerlegt, ein andrer Teil sich aber der Zersetzung entzieht. *Tr.*

Luigi Santi. Beitrag zum Studium des chemisch-toxikologischen Nachweises des Phosphors [1]). — In dieser Arbeit werden die Methoden von Muckerji sowie von Binda besprochen. Erstere ist nur bei relativ großen P-Mengen brauchbar, letztere besitzt versch. Vorteile, vermag jedoch keinen völligen Ersatz der alten Methoden zu geben. Bei einer gerichtlichen P-Bestimmung schlägt Vf. vor, die ausgebrochenen oder verdünnten Substanzen zunächst mikroskopisch zu untersuchen, ferner die Vorprüfung nach Binda auszuführen und zwar erst direkt mit der Substanz, bei negativem Erfolge mit einer mittels CO_2 ausgezogenen Lsg. des Rückstandes. Ferner solle man die Probe im CS_2-Strome destillieren und das Destillat mit CS_2 ausschütteln. Auf niedere Säuren wird nach Dussard und Blondlot, wenn freier P abwesend ist, geprüft und zwar unter Prüfung der Verbrennungsprodukte. Ist das Untersuchungsobjekt nicht mit Alkohol konserviert oder nicht in Fäulnis übergegangen und ist die Ggw. von Terpentinöl nicht anzunehmen, so verwendet man zweckmäßig das Mitscherlichverfahren. Allgemeine Vorschriften lassen sich nicht über die Benutzung der einen oder anderen Methode aufstellen. *Tr.*

Walther Straub. Über eine neue Methode des quantitativen Nachweises von Phosphor in öliger Lösung [2]). — Schüttelt man 10 ccm einer 0,1 %igen Lsg. von P in Olivenöl mit 25 ccm einer 1 %igen $CuSO_4$-Lsg. vier bis fünf Stunden, so teilt sich beim ruhigen Stehen das Gemisch in zwei Schichten und aller P ist in der $CuSO_4$-Lsg. enthalten. In der Entfärbung der Emulsion hat man einen Anhalt für die Beendigung des Oxydationsprozesses. Die H_3PO_4 wurde in der Cu-haltigen Fl. mittels Molybdänlsg. nach Woy gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung gebracht. Selbst beträchtliche Verdünnung des Phosphoröles beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung nicht. *Tr.*

E. Rupp. Über die Jodometrie des Phosphors [3]). — Vf. gibt zu weißem P Jodlsg. und CS_2, läßt 24 Std. stehen und titriert unter Zusatz von Natriumkaliumtartrat die überschüssige Jodlsg. zurück. Nach 24 Std. ist die Rk. im Sinne der Gleichung $P_2 + 10\,J + 5\,H_2O = P_2O_5 + 10\,HJ$ erfolgt. Beim Abwägen des P sind Wägefehler bis zu 1 Proz. unvermeidlich. Vf. hat, da sein P auch As enthielt, letzteres ebenfalls jodometrisch ermittelt. Zu diesem Zwecke hat er nach dem Vorschlage von Younger As_2O_5 zu As_2O_3 mit HJ reduziert und As_2O_3 dann mit Jod titriert. Analoge Versuche, bei denen roter P mit Jodlsg. und Bicarbonat stehen blieb, zeigten bei der Titration, daß eine vollkommene Umsetzung unter diesen Verhältnissen nicht eintritt. Befriedigende Endresultate wurden hingegen erhalten, wenn eine geringe Menge CS_2 zugefügt wird und das Ganze 26 Std. vor der Titration

[1]) Boll. chim. farm. **41**, 852—858; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 299—300. — [2]) Arch. Pharm. **241**, 335—340. — [3]) Daselbst, S. 321—326.

stehen bleibt. Außerdem beschreibt Vf. noch die Reinigung des CS_2, den er bei seinen Versuchen benutzte. *Tr.*

E. J. Russell. Die Reaktion zwischen Phosphor und Sauerstoff[1]). — Zur Oxydation des P reicht diejenige Menge H_2O hin, welche nach dem Trocknen über H_2SO_4 zurückbleibt. In Ggw. von viel H_2O-Dampf wird die Rk. stark verzögert. Die Bildung von Ozon und H_2O_2 erfordert überschüssiges H_2O, doch sind diese Körper nicht direkte Reaktionsprodukte zwischen P und O. Mäßig trockener P und O reagieren unter allen Druckverhältnissen. Erst ist langsame Oxydation vorhanden, begleitet von einem schwachen Leuchten, die Wirkung ist scheinbar unimolekular, das gebildete Oxyd ist noch in Untersuchung. Die zweite Stufe beginnt, wenn der Druck auf 500 mm fällt, die Oxydation wird fortwährend beschleunigt, bis aller O verbraucht ist. Das Leuchten ist stark und gebildet wird P_2O_5. Eine Beziehung zwischen der Schnelligkeit der Oxydation und dem O-Drucke war nicht zu ermitteln. Bei Anwesenheit von N ist die Erscheinung dieselbe, jedoch hört bei der zweiten Phase die Beschleunigung nach einiger Zeit auf und es tritt eine Verzögerung ein. Bei Phosphor in feuchtem O beginnt die Rk. nicht, bis der Druck geringer als 500 ccm. Tritt sie ein, so ist sie langsamer und wird stark verzögert, während des ersten Teiles der Rk. Ozon und H_2O_2 bilden sich, bei Anw. von N entsteht auch Ammoniumnitrit und -nitrat. *Tr.*

Ernestine und Peter Fireman. Die Wirkung von Phosphoniumjodid auf Polychloride[2]). — Diese Verss. wurden hauptsächlich mit angestellt, um festzustellen, ob sie analog der Einw. von NH_4Cl auf Polychloride, über deren Ergebnisse von anderer Seite berichtet werden wird, verlaufen würden, welche Annahme aus gewissen Gründen gerechtfertigt erschien. Es ergab sich jedoch, daß die Einw. von PH_4J auf die Polychloride radikal verschieden ist von derjenigen des NH_4Cl auf dieselben Chloride. Die Rk. zwischen $SbCl_5$ und NH_4J verlief nach der Gleichung: $3\,SbCl_5 + 3\,PH_4J = SbJ_3 + 2\,SbCl_3 + 9\,HCl + PH_3 + P_2$. Die Reagenzien wurden im Bombenrohr bei etwa 100 bis 110° der Rk. unterworfen und kamen im Verhältnis gl. Moll. zur Einw. Die einzelnen bei dieser Umsetzung entstehenden Prodd. sind aus der angeführten Gleichung ersichtlich, P trat als roter P auf, SbJ_3 wurde als rote und gelbe Modifikation erhalten. PH_4J scheint in der Hauptsache reduzierend auf $SbCl_5$ zu reagieren und es war nicht zur Bildung von Körpern gekommen, die Analoga von sog. Chlornitriden ($PCl_5 + NH_4Cl = 4\,HCl + PNCl_2$) hätten sein müssen. Als nun PCl_5 mit PH_4J im geschl. Rohre zur Rk. gebracht wurde, war das PCl_5 zur niedrigeren Halogenverb., ja selbst zu elementarem P reduziert. $3\,PCl_5 + 3\,PH_4J = PJ_3 + PCl_3 + 12\,HCl + P_4$. In einem besonderen Falle war auch P_2J_4, wahrscheinlich infolge sek. Rk. zwischen PJ_3 und P entstanden. Bei dem Versuche zwischen $SnCl_4$ und NH_4J stellte sich schon bei gew. Temperatur eine geringe Umsetzung ein, welche nachließ, wenn der Zutritt von feuchter Luft verhindert wurde. Eine stetige Rk. zwischen beiden Körpern tritt erst um etwa 100°, ein. Versuche, die unter versch. Bedingungen ausgeführt wurden

[1]) Chem. News **88**, 253—254. — [2]) Amer. Chem. J. **30**, 116—133.

zeigten, daß die Rk. im Sinne der beiden Gleichungen erfolgen kann. $4\,SnCl_4 + 4\,PH_4J = SnJ_4 + 3\,SnCl_2 + 10\,HCl + 2\,PH_3 + P_2$ oder. bei längerer Einw. und höherer Temperatur nach der Gleichung $6\,SnCl_4 + 6\,PH_4J = 3\,SnCl_2 + 3\,SnJ_2 + 18\,HCl + 2\,PH_3 + 4\,P$. *Tr.*

G. Erdmann. Verfahren zur Darstellung von Phosphoroxychlorid [D. R.-P. Nr. 138392] [1]). — Nach der üblichen Weise stellt man durch Behandeln von Tricalciumphosphat mit Schwefelsäure, Versetzen der vom Gips abgesaugten Lsg. des primären Calciumphosphats mit Kohle, Eindampfen und schwaches Glühen eine Kohle enthaltende Schmelze von Calciummetaphosphat her und glüht dieselbe in einem geeigneten App., welcher mit Kühler und Vorlage versehen ist. Leitet man gleichzeitig einen Strom trockenen Chlors ein, so sammelt sich in der Vorlage eine Fl. an, welche nach nochmaligem Destillieren reines Phosphoroxychlorid darstellt. *Op.*

V. Auger. Über die pyrophosphorige Säure [2]). — Nach Vf. erhält man dieselbe, wenn man einen mit PCl_3-Dämpfen beladenen CO_2-Strom auf die Fl. einwirken läßt, die man durch Einw. von Wasser auf überschüssiges PCl_3 erhält. Nach etwa 20 Stunden resultiert eine dicke, klare Fl., die in einem Exsiccator über Ätzkali und P_2O_5 zu einer harten, kristallinischen Masse erstarrt. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man eine Mischung von PO_3H_3 und überschüssigem PCl_3 fünf Stunden lang bei 30 bis 40° kräftig schüttelt. Wird letztere Prozedur zwei bis drei Tage ausgeführt, so scheint ein Phosphorsuboxyd zu entstehen. Die oben genannte Säure, $P_2O_5H_4$, bildet farblose Nadeln vom Smp. 38°, die durch geringe Mengen Wasser bereits in phosphorige Säure verwandelt werden. *Tr.*

Friedrich Warschauer. Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate [3]). — Die Metaphosphate zeigen großen Reichtum an Isomerien. Man kennt fünf versch. Modifikationen, deren Verschiedenheit Fleitmann durch Polymerie erklärt und sie als Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexametaphosphorsäuren unterscheidet. Vf. bespricht nun in seiner Arbeit zunächst die Darstellungsweise und die Eigenschaften, sowie die daraus hervorgehenden Unterschiede dieser versch. Modifikationen und betrachtet bosonders die Bildungsweise der beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metalloxyden entstehenden Verbb., sowie das Verhalten der aus ihnen durch Umsetzung erhaltenen löslichen Salze in wäss. Lsg. Aus den hierbei erhaltenen Resultaten wird dann ein Schluß auf die Konstitution bzw. Wertigkeit dieser Säuren gezogen. Der experimentelle Teil der Arbeit umfaßt zunächst die Beschreibung der Salze, die beim Erhitzen von H_3PO_4 mit Metalloxyden auf etwa 400° entstehen. Um das Cu-Metaphosphat $(CuP_2O_6)_n$ zu erhalten, ließ Vf. auf krist. H_3PO_4, die er in einem Überschuß von 5 Proz. anwandte, besonders gereinigtes CuO einwirken. Nach dem Zufügen des CuO wird erhitzt, bis die überschüssige Metasäure in weißen Dämpfen entweicht und nach dem Erkalten die Masse mit H_2O gereinigt. In staubfeinem Zustande wird das Salz durch H_2S angegriffen. Ein Baryumsalz $(BaP_2O_6)_n$ erhielt Vf., indem er $BaCO_3$ zu H_3PO_4 gab und das entstandene Phosphat

[1]) Patentbl. 24, 312. — [2]) Compt. rend. 136, 814—815. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 36, 137—200.

dann analog dem Cu-Salz erhitzte. Sowohl aus dem Ba-Salz als auch aus dem Cu-Salz wurde die freie Säure gewonnen und durch Überführung in ihr Na-Salz $(Na_2P_2O_6)_n . 2nH_2O$ charakterisiert. Das aus $Al(OH)_3$ und PO_4H_3 bereitete Al-Salz bildet tetraëderförmige Kristalle. Die Modifikation der Säure im Al-Salz ließ sich nicht ermitteln. Beim Bleisalz entstehen je nach dem Grade des Erhitzens nach dem Eindampfen der PbO mit H_3PO_4 zwei versch. Modifikationen. Aus den unlöslichen Metaphosphaten lassen sich durch Digerieren mit Schwefelalkalien und Trennen von gebildetem Schwefelmetall lösliche Alkalisalze darstellen. Bei diesen Salzen wurden das elektr. Leitvermögen, sowie die Überführungszahlen der löslichen Salze bestimmt, um einen Schluß auf die Konstitution der Salze ziehen zu können. In dieser Hinsicht sind geprüft das Na-, K-, NH_4- und Li-Salz. $Na_4P_4O_{12} + 4H_2O$; $K_4P_4O_{12} + 2H_2O$; $(NH_4)_4P_4O_{12}$ tetragonale Kristalle, $Li_4P_4O_{12} + 4H_2O$. Aus dem Na-Salz und $AgNO_3$ entstand ein Ag-Salz $(Ag_2P_2O_6)_n$. Durch Umsetzung des Bleisalzes lassen sich in analoger Weise wie beim Cu-Salz dieselben Verbb. darstellen, ein Beweis dafür, daß im Pb-Salz dieselbe Metaphosphorsäuremodifikation enthalten ist, wie im Cu-Salze. Die von Fleitmann als Dimetaphosphate bezeichneten Verbb. sind auf Grund der Ostwald-Waldenschen Valenzregel als Tetrametaphosphate zu betrachten. Von den beiden Pt-Salzen enthält dasjenige, welches beim Erhitzen bis 400° entsteht, die Metasäure in derselben Modifikation wie die Tetrametaphosphate. Das Pb-Salz, das über 400° und nachfolgendem Schmelzen entsteht, gibt bei der Umsetzung mit Na_2S ein lösliches Na-Salz, das ein Hexametaphosphat sein kann. Lsgg. von Hexametaphosphat verwandeln sich nicht ohne Bildung von Pyrophosphat in Orthophosphat. Eine quantitative Trennung von Pyro- und Metaphosphat konnte mit Luteokobaltchlorid nicht erreicht werden. *Tr.*

H. B. Eigelberner. Dreibasisches Natriumphosphat [1]. — Im großen Maßstabe stellt man diese Verb. $Na_3PO_4 + 12H_2O$ dar, aus H_2SO_4, natürlichem Calciumphosphat, Soda und Ätznatron. Die Umsetzung findet gemäß den folgenden Gleichungen statt. $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$; $H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2$; $Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$. Das erhaltene Salz findet vielfache technische Verwendung. *Tr.*

R. F. Weinland und G. Barttlingck. Über Selenatphosphate. — Vgl. S. 356. *Bdl.*

A. Barillé. Über die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die Metallphosphate [2]. — Durch Einw. von CO_2 unter Druck auf Calciumphosphat haben Vff. die Existenz einer Verb., welche sie Calciumcarbonophosphat benannt haben, erkannt. Es sind nun weiterhin noch andere Phosphate geprüft worden und wurde die Existenz fünf anderer zwei- oder dreibasischer *Carbonophosphate* nachgewiesen. Die dreibas. Phosphate von K, Na, NH_4, Ca, Ba und Mg verbinden sich mit CO_2 unter Druck in Ggw. von H_2O. $2(PO_4M_3) + 4(CO_3H_2) = (PO_4M_2H)_2 . 2CO_2 . 2(CO_3HM) + 2H_2O$. Diese Resultate erhält man nur nach dem Abdampfen der CO_2-Lsg. im Vakuum oder bei gelinder Wärme.

---

[1] Amer. J. Pharm. **74**, 596—597; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 221. — [2] Compt. rend. **137**, 566—568.

Vor der schließlichen Dissoziation existiert in der CO_2-Lsg. eine intermediäre, wenig beständige Verb., ein dreibasisches Carbonophosphat. Sie existieren nur in Lsg., in Berührung mit Luft dissoziieren sie sich mehr oder weniger rasch in zweibasische Phosphate und Bicarbonate. Interessant ist, daß die Phosphate, deren Basen Bicarbonate geben, die einzigen sind, welche durch CO_2 angegriffen und zers. werden und die einzigen, welche Carbonophosphate zu bilden vermögen. Die zweibasischen Carbonophosphate würden der allgemeinen Formel $(PO_4HM_2)_2 . 2\,CO_2$ entsprechen. *Tr.*

De Molinari. Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure [1]). — Die 0,1 g Substanz enthaltende Phosphatlsg. wird mit 10 ccm halbverdünnter HNO_3 (1,4) und 10 ccm halbverd. gesättigter Ammoniumnitratlsg. zum Sieden erhitzt und nach 10 Min. mit 20 ccm einer 9 %igen Lsg. von molybdäns. NH_4 versetzt. Nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Säure bringt man Niederschlag samt Filter in überschüssige titrierte KOH und titriert mit Schwefelsäure bei Ggw. von Phenolphtaleïn zurück. 1 ccm ist bei der Lsg. entsprechend 1 mg P_2O_5 gewählt. *Tr.*

G. H. A. Clowes. Über die quantitative Bestimmung von Phosphaten im Mageninhalt [2]). — Die zur annähernden Bestimmung angewandte Methode, welche in einer Titration des Magensaftes beruht, ist infolge der Wirkung der sauren Phosphate nach Vf. ungenau und er schlägt deshalb folgende neue Methode vor, die darauf begründet ist, daß NaH_2PO_4 durch Alizarin, Na_2HPO_4 durch Phenolphtaleïn erkannt wird, während der Übergang in Na_3PO_4 erreicht wird, wenn man die Lsg. mit überschüssigem NaOH und $BaCl_2$ kocht und NaOH mit Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert. Der Magensaft (mindestens 20 ccm) wird eingedampft, der Rückstand verascht, die Asche mit verd. H_2SO_4 ausgezogen und die Lsg. auf 25 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lsg. werden dann mit NaOH bei Ggw. von Phenolphtaleïn neutralisiert und titriert man hierauf mit H_2SO_4 ($^1/_{10}$ bzw. $^1/_{50}$ n) unter Zuhilfenahme von Alizarin zurück. Eine neue Menge (10 ccm) titriert man in Ggw. von Phenolphtaleïn, man kocht mit 2 bis 3 ccm NaOH und titriert mit H_2SO_4 zurück. Ist zwischen Säure und Alkali die Differenz größer als 0,1 ccm, so wird nochmals mit NaOH gekocht, bis kein Alkaliverbrauch mehr wahrzunehmen ist. Alsdann gibt man 5 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH und 5 ccm $BaCl_2$-Lsg. hinzu, kocht 1 Min., kühlt 1 Min. ab und titriert mittels H_2SO_4 zurück. Bei Ggw. von Phosphaten ist ein Teil der NaOH verbraucht, um Na_2HPO_4 in Na_3PO_4 überzuführen. Dieser Anteil NaOH sollte mit demjenigen, der bei der Titration in Ggw. von Alizarin verbraucht ist, sich decken, ist meist aber etwas größer. Ziemlich genau läßt sich auch die Phosphatbestimmung bewerkstelligen, ohne daß man vorher verascht. In diesem Falle titriert man den Mageninhalt in Ggw. von Phenolphtaleïn, kocht dann nach Zusatz von 3 bis 4 ccm Alkali, neutralisiert mit H_2SO_4, kocht dann nach weiterem Zusatz von 5 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH und $BaCl_2$-Lsg. und neutralisiert. Die zuletzt verbrauchte NaOH entspricht dem Übergang von Na_2HPO_4 in Na_3PO_4. *Tr.*

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. **7**, 405—407; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 56—57. — [2]) Amer. J. Pharm. **75**, 325—330; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 524.

Ludwig Schucht. Die Fabrikation des Superphosphats mit Berücksichtigung der anderen gebräuchlichen Düngemittel. Ein Handbuch für den Düngerchemiker im Betriebe und im Laboratorium. Zweite vermehrte und verbesserte Aufl. Mit 4 Taf. und eingedruckten Abb. 8°. IX u. 336 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1903. Preis 14 Mk. — Die erste Auflage des Werkes ist früher (JB. f. 1894, S. 456) lobend angezeigt worden. Die neue Auflage, die übrigens nach Angabe des Vfs. den Gebrauch der ersten nicht überflüssig macht, berücksichtigt besonders die neueren technischen Fortschritte und behandelt das geologische Vorkommen der Rohmaterialien eingehend. Gegenüber dem rein chemischen Teile ist der betriebstechnische in dieser Auflage noch mehr in den Vordergrund getreten. Eine mehr wissenschaftliche Darstellung der Untersuchungsmethoden wäre sehr erwünscht. *Bdl.*

C. H. Dempwolf jr. Ein Prozeß, um Phosphate verwertbar zu machen [1]). — In seiner Arbeit erwähnt Vf. zunächst ausführlich die versch. Mittel, die anstatt Schwefelsäure angewandt worden sind, um Phosphate als Pflanzennahrung verwertbar machen zu können. Vf. versuchte das bei der Schwefelsäurefabrikation auftretende Nebenprodukt ($NaHSO_4 + Na_2SO_4$) zu gleichem Zwecke zu verwerten. Als Knochenasche einerseits mit dieser Masse allein, andererseits unter weiterem Zusatz von Kohlenstoff erhitzt wurde, zeigte sich, daß das Verhältnis der verwertbaren P_2O_5 : Ges. P_2O_5 sich in beiden Fällen wie 13,24 : 73,05 verhielt. Es wurde mehr $NaHSO_4$ genommen, als nötig ist, um das Doppelsalz $Ca_{10}Na_4P_6O_{27}$ zu bilden, während die Kohlemenge die Reduktion des Sulfates zu Sulfid bewirken sollte. Bei einem Floridaphosphat (30,28 Proz. P_2O_5), das 1,30 Proz. citratlösl. P_2O_5 zeigte, führte die obige Behandlung zu einem Verhältnis von 28,36 : 44,17. Beim bloßen Erhitzen dieses natürl. Phosphates ohne Zusätze trat eine Erhöhung der Citratlöslichkeit auf 3,27 Proz. ein. Als dasselbe Phosphat mit Na_2S erhitzt wurde, betrug das Verhältnis der verwertbaren P_2O_5 zur Ges. P_2O_5 56,43. Es wurde dann bei obigen Gemischen von Floridaphosphat, Bisulfat und C der Einfluß des längeren Erhitzens und der erhöhten Temp. (830 bis 1090°) studiert. Durch höhere Temp. und längeres Erhitzen ließ sich auch eine Vermehrung der verwertbaren P_2O_5 feststellen. Als die Bisulfatmenge wechselte, war kein allzu großer Unterschied bei 1090° bemerkbar. Am besten erwies sich das Aufschließen, wenn das Phosphat nach dem Mischen mit dem obigen Bisulfat und H_2O längere Zeit stehen blieb. Es war dann keine citratlösl. P_2O_5 gebildet, alle verwertbare P_2O_5 war wasserlöslich (55,43 Proz.). Durch feineres Pulverisieren des Gesteinsmaterials läßt sich vielleicht die Ausbeute noch erhöhen. *Tr.*

W. Strzoda. Rasch ausführbare Bestimmungsmethode des Säurezusatzes für die Superphosphatfabrikation [2]). — Das vom Vf. vorgeschlagene Verfahren besteht in einem Laboratoriumsaufschluß, bei dem 20 g Substanz (z. B. 10 g Knochenmehl, 5 g entleimtes Knochenmehl und 5 g Ledermehl) mit 30 ccm roher H_2SO_4 (53° Bé) an einem warmem Orte (50 bis 80°) eine halbe Stunde geschüttelt werden. Nach halbstündigem Stehen füllt man auf ein best. Vol. auf und bestimmt in

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 818—825. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 299.

einem aliquoten Anteil des Filtrates den Gehalt an freier Säure als H_2SO_4. Die Differenz zeigt die zum Aufschließen verwandte H_2SO_4-Menge an. Für die Praxis wurden noch 5 Proz. mehr für den Betrieb benutzt. *Tr.*

Jules Joffre. Untersuchungen über die Superphosphate [1]. — Vf. resumiert und vervollständigt in dieser Arbeit die verschiedenen Mitteilungen, die er über das Superphosphat gemacht hat und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß die bisher angenommene Theorie über die Wirkung des Superphosphates in mehreren Punkten zu modifizieren sei. Ein besseres Verständnis, wie die Phosphorsäure der Superphosphate in die Pflanzen eintritt und zu ihrer Entw. beiträgt, läßt die Verwendung von Düngemitteln rationeller regeln. Er bespricht das Verhalten der wäss. P_2O_5-Lsgg. gegenüber den Wurzeln und zeigt, daß letztere von der Säure nicht angegriffen werden. Hieran schließt sich die Besprechung der Wirkung der Ackererde auf die Phosphate, der lösenden Eigenschaften der Wurzeln, der Bildung von hydratischem Tricalciumphosphat und der Eigenschaften des gelatinösen oder hydratischen Tricalciumphosphates. Vf. stellt schließlich eine neue Theorie auf und zieht die praktischen Folgerungen aus derselben. *Tr.*

Armand-Dezsö Herzfelder. Über die Bestimmung freier Phosphorsäure und die Menge derselben in Superphosphaten [2]. — Da Vf. die bisher zu diesem Zwecke üblichen Methoden für wenig empfehlenswert hält, so hat er ein neues, schnell und exakt auszuführendes Verfahren ausgearbeitet, das auf der leichten Löslichkeit der Phosphorsäure in Äther beruht. Phosphorsaure Salze sind darin unlöslich. 1 g Material wird in gut zerkleinertem Zustande 10 Stunden nach Soxhlet mit Äther (wasserfrei) extrahiert und der Ätherrückstand mit H_2O aufgenommen und durch ein quantitatives Filter filtriert. Das Filter wird dann mit Wasser, das mit etwas Methylorange gefärbt ist, so lange ausgewaschen, bis keine Rotfärbung mehr wahrzunehmen ist und dann titriert man das Filtrat mit NaOH. Hat man weniger als 0,5 ccm NaOH verbraucht, so wiederholt man die Bestimmung mit einer größeren Materialmenge. Um auf eventuell gebundene Phosphorsäure zu prüfen, titriert man mit Phenolphtaleïn weiter, bis die rote Farbe nach zwei- bis dreimaligem Umschwenken bestehen bleibt. Ist nur freie Säure zugegen gewesen, so beträgt ein eventueller Unterschied der beiden Titrationen höchstens 0,05 ccm. Nach Vf. soll die ätherische Lsg. neben freier Phosphorsäure nur Spuren fremder Bestandteile aufweisen. Weiterhin hat Vf. den Säuregehalt an ungarischen, deutschen, französischen und englischen Superphosphaten ermittelt; es erwiesen sich die ersteren beiden viel reicher daran als die anderen, so daß auch wohl bei Verkäufen eine Begrenzung geboten erscheine. *Tr.*

Oswald Schreiner. Über eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Phosphaten in Gegenwart von Kieselsäure [3]. — Die Methode gründet sich auf die Beobachtung, daß Kieselsäurelsgg. mit Molybdänsäure unter versch. Bedingungen versch. Farbenintensitäten geben, während Phosphate dieselbe Färbung unter diesen versch. Bedin-

[1]) Monit. scientif. [4] 17, 145—152. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 58, 471—479. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1056—1062.

gungen geben. Gibt man gleichzeitig HNO_3 und Ammoniummolybdatlsgg. zu SiO_2-Lsg., so entsteht eine gewisse Farbenintensität. Fügt man jedoch erst die Molybdänlsg. hinzu und nach einer gewissen Zeit Salpetersäure, so ist die Farbenintensität, die durch denselben SiO_2-Betrag erzeugt wird, weit geringer als im ersten Falle. Die Lsg. muß mindestens eine Stunde mit der Molybdänlsg. stehen, ehe man HNO_3 zufügt, um die Maximalwirkung zu erzielen. Durch Molybdänlsg. wird allein schon eine Färbung erhalten, die allerdings durch die Ggw. gewisser Salze, Temp. u. s. w. beeinflußt wird; fügt man aber HNO_3 zu, so erhält man immer eine bestimmte Farbenintensität, die annähernd nur $^1/_2$ der Färbung beträgt, als wenn beide Reagenzien gleichzeitig zugefügt werden. Dieser Farbenunterschied scheint von der Bildung verschiedener Silicomolybdate herzurühren. Phosphate geben unter diesen Bedingungen genau dieselbe Farbenintensität. Als Lsgg. werden verwendet: 1. Ammoniummolybdat (5 g Salz im Liter), 2. HNO_3 (1,07), 3. normal Phosphatlsg. [0,5045 g $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ + 100 ccm HNO_3 (1,07) im Liter H_2O], 4. norm. colorim. Lsg. 10 ccm der Phosphatlsg. werden auf 80 ccm verdünnt, mit 9 ccm HNO_3 (1,07) und 8 ccm Molybdänlsg. versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt und können dann nach 20 Min. Stehen gebraucht werden. 1 ccm = 0,00001 g P_2O_5. In der zu prüfenden Lsg. sind zwei unbekannte Mengen, Kieselsäure (x), Phosphate (y). Unter Zugrundelegung der obigen Tatsachen erhält man daher die Gleichungen $x + y = a$ und $^1/_2 x + y = b$. Unter a ist die experimentelle Ablesung im einen, unter b diejenige im anderen Falle zu verstehen. Um a zu bestimmen, gibt man zu 50 ccm Lsg. 5 ccm HNO_3 und 4 ccm Molybdänlsg. und liest nach 20 Min. ab, während man bei der Bestimmung von b zu 50 ccm Lsg. 4 ccm Molybdänlsg. fügt, eine Stunde stehen läßt, dann 5 ccm HNO_3 zufügt und nach 20 Min. im Colorimeter abliest: $x = 2\,(a - b)$. Die SiO_2 erhält man in mg, wenn man die Ablesung mit 0,00525 multipliziert. *Tr.*

Max Passon. Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure [1]). — Von Kellner und Böttcher [2]) ist für Thomasphosphatmehle mit großem Gehalt an ll. Kieselsäure eine Modifizierung vorgeschlagen worden, welche die Citratmethode umständlich gestaltet. Vf. verweist deshalb für solche Fälle auf seine in Gemeinschaft mit Mach beschriebene Oxydationsmethode, die zwar nicht so einfach wie die ursprüngliche Böttchersche Methode, doch bequemer als die Molybdänmethode ist. Mit einigen kleinen Abänderungen folgt dann die Beschreibung der früher [3]) schon beschriebenen Methode. *Tr.*

Wilhelm Naumann. Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure [4]). — Vf. verweist auf seine früher schon mitgeteilte und von Maercker [5]) empfohlene Methode, die sich besonders bei kieselsäurereichen Thomasschlacken und bei Wolterschem Phosphat als sehr brauchbar erweist und bei der die Abscheidung der SiO_2 durch Schwefelsäure in der Siedehitze erfolgt. In etwas veränderter Form führt sie Vf. jetzt so aus, daß er die Citratlsg. mit Salpetersäure ein-

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 33. — [2]) Daselbst 26, 1151. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 129; vgl. JB. f. 1896, S. 2099—2100. — [4]) Chemikerzeit. 27, 120—121. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 47, 154.

engt und nach dem Abkühlen ein Gemisch von 25 ccm konz. H_2SO_4 + 5 ccm konz. HNO_3 zugibt. Nach 10 minutenlangem Kochen dient die aufgefüllte und filtrierte Flüssigkeit zur weiteren Fällung mit Magnesiamixtur und Ammoniumcitrat. Die von Passon und Mach[1]) vorgeschlagene Methode ist eine Abänderung des vom Vf. ursprünglich mitgeteilten Verfahrens. *Tr.*

Rudolf Woy. Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure[2]). — Da die sog. Verbandsmethode nicht mehr allgemeinen Beifall findet, gibt Vf. eine kleine Literaturzusammenstellung und lenkt bei dieser Gelegenheit auf seine von Treadwell als raschestes und genauestes Verfahren benannte Methode, bei der die P_2O_5 als $24\,MoO_3 . P_2O_5$ zur Wägung kommt. Das Verfahren[3]) soll auch bei Ggw. von Al und Fe sehr gute Resultate liefern, es soll eine vollständige Fällung der P_2O_5 ohne gleichzeitige Ausscheidung von SiO_2 ermöglicht werden. *Tr.*

Mats Weibull. Zur Analyse von Wiborghsphosphat und Thomasphosphat[4]). — Bei dem Wiborghsphosphat, das etwa 25 bis 30 Proz. P_2O_5 enthält und aus Apatit und Soda bereitet wird, hat Vf. gefunden, daß die nach Böttcher ausgeführte direkte Ausfällung der P_2O_5 ganz andere Resultate liefert als Wagners Molybdänmethode. Es zeigte sich nun, daß in Fe-freien Lsgg. der bei der direkten Fällung aus Citronensäurelsg. erhaltene Niederschlag SiO_2 enthielt, daß aber der Niederschlag keine SiO_2 enthält, wenn Fe-Salze in passender Menge zugegen sind. Vf. setzte deshalb auf 0,5 g des genannten Phosphates etwa 0,1 Fe in Form einer 20%igen $FeCl_3$-Lsg. zu. Diese Modifikation dürfte sich nach Vf. auch empfehlen bei der Analyse anderer silicathaltiger Phosphate, z. B. dem sog. Woltersphosphat, das durch Zusammenschmelzen von Rohphosphat mit Kreide, Kalisalz und Sand bereitet wird, sowie auch bei gewissen Thomasphosphaten. Bei einem Thomasphosphat von Hamborn, das einen normalen Fe-Gehalt besaß, ging nur ein Teil des Fe in Citronensäurelsg., weil in diesem Phosphat Fe als Magnetit enthalten war, während es in den üblichen Phosphaten als Silicat oder Phosphat enthalten ist. Wenn man über die Fe-Menge eines Phosphates im Unklaren ist, empfiehlt es sich, unter allen Bedingungen $FeCl_3$ dem Citronensäureauszug zuzufügen. Fe läßt sich nicht durch Al oder Mn ersetzen, da man in diesen Fällen SiO_2-haltige Niederschläge erhält. Die Menge des zugesetzten Fe-Salzes darf hingegen nicht unnötig groß sein und soll man den Citronensäureauszug auch nach Zusatz von $FeCl_3$ nicht längere Zeit aufbewahren. *Tr.*

O. Böttcher. Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl[5]). — Da von verschiedenen Seiten behauptet worden ist, daß die direkte Fällung mit Citratlsg. und Magnesiamixtur bei Thomasmehlen mit viel ll. Kieselsäure viel zu hohe Resultate liefere, so macht Vf. auf sein in Gemeinschaft mit O. Kellner[6]) ausgearbeitetes Verfahren zur Erkennung solcher SiO_2-reicher Thomasmehle aufmerksam. Er teilt ferner mit, daß alle normal aussehenden Thomasmehle, die mit

[1]) JB. f. 1896, S. 2099. — [2]) Chemikerzeit. 27, 279—280. — [3]) Daselbst 21, 470; vgl. JB. f. 1897, S. 607. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 58, 263—274. — [5]) Chemikerzeit. 27, 247—248. — [6]) Daselbst 26, 1151.

2%iger Citronensäurelsg. hellgrüne Lsgg. gaben, auch bei hohem SiO_2-Gehalt nach der direkten Fällung richtige Werte gaben. Nicht anwendbar war allerdings die Methode bei den Präparaten vom Thomaswerk „Deutscher Kaiser“ und bei Wolters Phosphatmehl. Vf. hält die direkte Fällung nebst Vorprüfung noch für viel einfacher und schneller ausführbar als alle anderen vorgeschlagenen Methoden und besonders bequemer als das Naumannsche Verfahren. Den Vorschlag von Mats Weibull [1]), durch $FeCl_3$ das Ausfallen der SiO_2 bei der direkten Methode zu verhindern, hat Vf. geprüft, doch konnten nicht immer SiO_2-freie Niederschläge erhalten werden. *Tr.*

O. Böttcher. Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen [2]). — Bezugnehmend auf die Mitteilungen von Wagner teilt Vf. für SiO_2-reiche Thomasmehle nachfolgendes Verfahren mit, mittels dessen er eine Reihe solcher Mehle mit guten Resultaten analysiert hat. Vf. bringt 100 ccm von jedem Thomasmehlauszuge in einen Kolben, gibt 75 ccm ammoniakalischer Citratlsg. hinzu und kocht auf. Tritt nach 5 bis 10 Min. langem Stehen kein in HCl auflösbarer Niederschlag auf, so ist SiO_2 in störender Menge nicht anwesend und man bestimmt P_2O_5 direkt in 50 ccm des Thomasmehlauszuges. Entsteht jedoch ein flockiger Niederschlag, so macht man die Fl. schwach sauer, läßt erkalten, füllt auf und setzt zu 100 ccm des Filtrates 25 ccm Magnesiamixtur, schüttelt eine halbe Stunde und arbeitet dann wie bekannt. Um auf SiO_2 zu prüfen, darf man die Citratlsg. nicht längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen. *Tr.*

N. v. Lorenz. Über die Unhaltbarkeit der Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacken [3]). — Vf. weist auf die versch. Mängel der genannten Methode hin und meint, daß es zweckdienlicher sei, diese Methode ganz aufzugeben. Wenn es sich um einen Ersatz für eine Schnellmethode der P_2O_5-Bestimmung handle, so könne entweder nur die Methode von R. Woy oder die vom Vf. empfohlene Methode der Äthertrocknung des Ammoniumphosphormolybdates in Frage kommen. Die Woysche Methode sei aber nicht sehr brauchbar, da sie mehr Arbeitszeit erfordere als das Citratverfahren, auch sei sie wie letztere eine Zufallsmethode und biete, wie Woy selbst erkannt, bei eisenreichen Lsgg. (Thomasschlacken) Schwierigkeiten. Vf. glaubt nun, daß gegen seine eigene Methode der direkten Wägung des äthertrockenen gelben Niederschlages sich kaum Argumente finden dürften. Dies glaubt Vf. aus seinen eigenen Beobachtungen, sowie aus dem Umstande, daß bisher nichts Nachteiliges über die Methode von anderer Seite geäußert worden ist, schließen zu müssen. *Tr.*

Karl Zulkowski und Franz Cedivoda. Über den Abbau der unlöslichen Kalkphosphate durch Ammoniumcitratlösungen [4]). — Vff. haben die bisher unbekannten Eigenschaften der neutralen Kalkammoncitrate, die voraussichtlich bei der Einw. von Ammoncitraten auf Kalkphosphate entstehen, untersucht und geprüft, wie sich der Abbau der letzteren gestaltet. Vff. kommen hierbei zu folgenden Ergebnissen. Die Lsg. dieser Kalkphosphate beruht auf der Bildung von neutralen oder

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 297; vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 1225. — [3]) Daselbst, S. 495—496. — [4]) Chem. Ind. **26**, 1—9 u. 27—33.

sauren Kalkammoncitraten, von denen nur die sauren beständig sind. Dicalciumammondicitrat ist schwer löslich, seine Lsg. zersetzt sich bald in unlösliches Tricalciumdicitrat und in Triammoniumcitrat. Calciumtetrammoniumdicitrat ist leicht löslich und dissoziiert sich in Lsg., zunächst in Dicalciumammoniumdicitrat und schließlich in Tricalciumdicitrat neben Triammoncitrat. Dicalciumphosphat wird von Triammoncitrat als saures Ammonphosphat und neutrales Ca-Tetrammoniumdicitrat gelöst. Von Diammoncitrat wird genanntes Phosphat unter Bildung von saurem Ammonphosphat und saurem Ca-Ammoniumdicitrat gelöst, während bei der Lsg. mit Monammoncitrat neben Monocalciumphosphat saures Ca-Ammoniumdicitrat entsteht. Um Dicalciumphosphat durch saure Ammoncitrate zu lösen, ist von letzterem nur die theoretische Menge nötig. Tricalciumphosphat und Triammoncitrat (gr. Überschuß) geben Triammonphosphat und Ca-Tetrammondicitrat. Dasselbe Phosphat gibt mit Diammoncitrat saures Ammonphosphat und saures Ca-Ammoniumdicitrat, hingegen mit Monoammoncitrat lösl. Monocalciumphosphat neben saurem Ca-Ammondicitrat. Tricalciumphosphat verlangt zur Lsg. selbst von sauren Ammoncitraten ziemlichen Überschuß. Tri- und Dicalciumphosphat lassen sich mittels Triammoncitrat nicht genau trennen. Tetracalciumphosphat wird durch Diammoncitrat in saures Ammonphosphat und saures Ca-Ammoniumdicitrat verwandelt. Dasselbe Phosphat wird durch Monammoncitrat als Monocalciumphosphat und saures Ca-Ammoniumdicitrat gelöst. Diammoncitrat dürfte zur Wertbestimmung der Thomasmehle sich besser eignen als Citronensäure. Tetra- und Dicalciumphosphat werden durch CO_2, Pflanzensäuren und Triammoncitrat verhältnismäßig leicht gelöst, Tricalciumphosphat hingegen viel schwieriger. Um das widerstandsfähige Tricalciumphosphat in eine leicht assimilierbare Verb. überzuführen, kann man entweder mit H_2SO_4 oder mit Kalk bei höherer Temp. aufschließen. *Tr.*

A. Verweij. Die ammoniakalische Citratlösung bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode [1]). — Bei Anwendung von einer mehrere Monate alten Citratlsg. erhielt Vf. oft zu hohe Resultate. Die nähere Untersuchung an einer fünf Monate alten Lsg. ergab SiO_2, die vom Aufbewahrungsglase herrühren mußte. Verschiedene Glassorten bedingen einen versch. Gehalt der Lsg. an SiO_2 und scheint einmal angegriffenes Glas schneller SiO_2 an die Citratlsg. abzugeben. *Tr.*

H. Svoboda. Die Unbrauchbarkeit der sogenannten „Maercker-Bühringschen Lösung“ bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Thomasschlacken [2]). — Als Maercker-Bühringsche Lsg. bezeichnet Vf. die Citratlsg., welche auf 15 l Fl. 1500 g Citronensäure und 5 l NH_3 (0,91) enthält. Mit dieser Lsg. wurden nun aus einer und derselben schwefelsauren Auflsg. eines Thomasmehles bedeutend höhere Resultate erhalten, als nach der sog. alten Methode, bei der die getrennten Lsgg. von Citronensäure und NH_3 nacheinander zugesetzt werden. Vf. hat deshalb eingehende Untersuchungen angestellt und lehrten diese, daß zweifellos eine Beziehung zwischen den in der Maercker-Bühringschen Lsg. aufgelösten Glasbestandteilen und der sich in den $Mg_2P_2O_7$-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 167—168. — [2]) Chemikerzeit. 27, 1203—1205.

Niederschlägen findenden Verunreinigungen besteht, besonders zeigte dies eine solche Lsg., die 79 Tage aufbewahrt worden war. Ein großer Teil der in einer solchen Lsg. aufgelösten Glasbestandteile geht direkt bei P_2O_5-Bestimmungen in die NH_4MgPO_4 und veranlaßt somit zu hohe Resultate. Es ist somit der Gebrauch dieser Lsg., wenn sie nicht ganz frisch bereitet ist, zu vermeiden. *Tr.*

A. Bolis. Über die Löslichkeit von Magnesiumammoniumphosphat in Ammoniumcitrat [1]). — Wenn diese Löslichkeit auch nur eine sehr geringe ist, so hat doch die statt der Petermannschen Methode in allen italienischen Versuchsanstalten eingeführte offizielle Methode seitens der Industriellen viele Klagen verursacht, da immer zu niedrige Resultate erhalten wurden. Nach Appiani, der für die genannte Methode deshalb eine Modifikation vorgeschlagen hat, sind die Differenzen auf die lösende Wirkung des in zu großer Menge angewandten Citrats zurückzuführen und hat deshalb Vf. die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphates in Ammoniumcitrat gemessen. Als Mittelwert ergab sich bei diesen Bestimmungen 0,457 Proz. In der Wärme (50°) wurde diese Löslichkeit, wie weitere Versuche lehrten, erhöht. *Tr.*

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Molybdänphosphorsäurereaktion. Über das Zustandekommen dieser Reaktion bei Gegenwart gewisser Säuren (Salzsäure, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure [2]). — Vf. suchte diejenigen Einflüsse festzustellen, welche beim Nachweise geringer P_2O_5-Mengen das Eintreten der Molybdänreaktion verhindern können. Bei derartig hindernden Einflüssen spielen die quantitativen gegenseitigen Verhältnisse eine äußerst wichtige Rolle. Um z. B. Lsgg., die etwa $^1/_{50}$ Proz. P_2O_5 enthalten, mit Sicherheit fällen zu können, bedarf es wenigstens einer $4^0/_0$igen Ammoniummolybdatlsg. Auf 1 Tl. P_2O_5 sind daher 200 Tle. Molybdänreagens zu verwenden und dieses von der genannten Stärke. Vf. hat nun weiterhin den Einfluß der oben genannten Säuren auf die Rk. geprüft. Liegt HCl in der Lsg. vor, so kann man trotzdem eine vollständige Fällung erreichen, wenn man mit NH_3 neutralisiert und sodann mit HNO_3 ansäuert. Durch salpetersaures Ammon wird die Rk. sehr stark verschärft. Durch organische Säuren bzw. ihre Salze wird die Rk. verhindert oder geschwächt. Vf. bespricht dann die Einzelheiten einer P_2O_5-Bestimmung bei Ggw. der genannten organischen Säuren. Bei Weinsäure ergab sich, daß auch ihre neutralen Salze einen verhindernden Einfluß ausüben; man arbeitet am besten mit Zusatz von salpetersaurem Ammon. Der Weinsäure ähnlich verhält sich Citronensäure, doch läßt Vf. die Frage noch unentschieden, wie man bei Ggw. der letzteren zu verfahren hat. Auch Oxalsäure wirkt in ihren neutralen Salzen hindernd ein. *Tr.*

Max Passon. Zum Vorschlage einer Vereinfachung der Phosphatanalyse [3]). — Damit bei der Schlußwägung der $Mg_2P_2O_7$ jedes mg gleich $^1/_{10}$ Proz. Phosphorsäure entsprechen solle, hatte Vf. früher vorgeschlagen, den Faktor der Umrechnung auf P_2O_5 in die Einwage zu legen. Dieser Zweck läßt sich auch erreichen, wenn man die Einwage in der üblichen Form beibehält und den Umrechnungsfaktor

[1]) Chemikerzeit. 27, 1151. — [2]) Daselbst, S. 833—835. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 52—54.

auf P_2O_5 in die Pipette hineinlegt. Diese Pipetten bestehen in ihrem oberen Teile aus einer Kapillarröhre mit Marke. Bei Superphosphat und Thomasmehl käme für die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure eine Pipette von 32 cm in Betracht. Bei 5 g Substanz pro 500 ccm, sowie bei Bestimmung der citronensäurelöslichen P_2O_5 in Thomasmehlen nach Wagner ist dann eine 64 cm Pipette nötig. Bei der Citratmethode entspricht die Menge der Citratlsg. der angewandten Phosphatlsg. *Tr.*

W. F. Sutherst. Die Bestimmung der verwertbaren Phosphorsäure in Düngemitteln [1]). — Vf. hat das Verhalten von bas. Schlacke, bas. Superphosphat, gefälltem Phosphat und Koprolithen gegen Lsgg. von Kaliumbioxalat, -bitartrat und -bimalat geprüft, indem er nach 48 stündigem Stehen den Betrag der gel. P_2O_5 ermittelte. Die Stärke der Lsgg. entsprach einer 1%igen Citronensäurelsg., mit Ausnahme derjenigen vom Bitartrat, die verdünnter war. Von diesen Lösungsmitteln wirkten zwei praktisch in derselben Weise wie eine Citronensäurelsg., nur Kaliumbimalat erwies sich schwächer. Wenn nun auch diese Lösungsstoffe den sauren Körpern im Wurzelsafte bis zu einem gewissen Grade entsprechen, so bewirkt doch der Wurzelsaft, der mit den Bodenstoffen in Berührung kommt und diesen gewisse Ingredienzien entzieht, einen fortschreitenden Aufnahmeprozeß, da im Pflanzensystem von den Wurzeln nach den Blättern ein Fließen der Fl. stattfindet. Vf. hat deshalb bas. Schlacke, sowie Mineralphosphat wiederholt mit gewissen Mengen 1%iger Citronensäurelsg. behandelt. Bei der bas. Schlacke war bei fünfmaliger Extraktion praktisch der ganze Betrag an P_2O_5 extrahiert, bei einem Koprolithen war dies erst bei achtmaliger Extraktion der Fall. Hieraus ergibt sich, daß die ganze P_2O_5-Menge in Düngemitteln praktisch verwertbar ist, nur wird sie in einem Falle rascher assimiliert als im anderen. Hieran schließt sich eine Diskussion, an der versch. Fachleute sich beteiligen. *Tr.*

G. Daikuhara. Über das Verhalten der Phosphorsäure im Boden gegen verschiedene organische Säuren [2]). — Vf. hat untersucht, welche Wirkung 1%ige Lsgg. von Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure besitzen, wenn man sie anstatt der von Dyer zur Bestimmung der assimilierbaren P_2O_5 vorgeschlagenen 1%igen Citronensäurelsg. verwendet. Am schwächsten erwies sich hierbei die Essigsäure, Oxalsäure meistens hingegen als stärkstes Lösungsmittel für die im Boden enthaltene P_2O_5. In einzelnen Fällen war Citronensäure und sogar Weinsäure von größerer Wirksamkeit als Oxalsäure. Wird der Boden mit 0,25 bis 5%igen Lsgg. der oben genannten Säuren behandelt, so folgen sich, was Löslichkeit der P_2O_5 anbetrifft, dieselben in der Weise, daß Oxalsäure am stärksten wirkt, dann sich ihr Citronensäure, Weinsäure und Essigsäure anschließen. *Tr.*

B. Sjollema. Zur Wertbestimmung des Thomasmehles [3]). — Vf. teilt mit, daß nach der Methode von Wagner nicht die ganze Menge der wirklich in Citronensäurelsg. von 2 Proz. löslichen P_2O_5 gefunden wird, sondern, daß auch die hierbei nicht in Lsg. gegangene P_2O_5 noch in obiger Lsg. löslich ist, wenn man ein rationelles Verfahren hierbei

[1]) Analyst **28**, 66—71. — [2]) Bull. Coll. Agric. Tokio **5**, 505—508; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 963. — [3]) J. f. Landw. **50**, 367—370.

anwendet. Da auch bei einigen Thomasmehlen ein Teil der P_2O_5 in 2%iger Lsg. von Citronensäure unlöslich blieb, so nimmt Vf. zwei Thomasmehlarten an, von denen die eine alle P_2O_5 an eine 2%ige Lsg. abgibt, wenn man genügend extrahiert und das Entstehen eines Gleichgewichtszustandes vermeidet, ehe alle citronensäurelösliche P_2O_5 gelöst ist. *Tr.*

M. Bischoff. Zur Bestimmung des freien Kalkes in Thomasmehlen[1]). — Vf. weist darauf hin, daß man zu ganz versch. Resultaten gelangt bei der genannten Bestimmung, je nachdem man 10%ige Zuckerlsg. oder dest. H_2O zum Ausschütteln benutzt. Zweistündiges Ausschütteln des Thomasmehles mit Zuckerlsg. nach der Scheiblerschen Methode gab 6,12 Proz. CaO, 24 stündiges Schütteln 7,5 Proz. CaO, während Ausschütteln mit H_2O nur 2,46 bzw. 3,10 Proz. CaO bei Anwendung genügend kleiner Mengen von Thomasmehl lieferte. Als die Zuckerlsg. gekocht wurde, entstand ein Niederschlag von $CaCO_3$, entspr. 3,20 Proz. CaO. Es scheint daher Kalkhydrocarbonatsaccharat in Lsg. gegangen zu sein. Will man daher Werte für das Verhalten des Thomasmehles gegen die Verpackung feststellen, so dürfte das Ausschütteln mit H_2O der richtigere Weg sein. *Tr.*

J. Mai und F. Schaffer. Über das Phosphorsesquisulfid[2]). — Vff. haben sich darüber Klarheit zu verschaffen gesucht, ob P_4S_3, welches zur Zündholzfabrikation neuerdings Verwendung gefunden hat, nach dem in der Technik üblichen Verfahren frei von gelbem Phosphor erhalten wird. Diese Versuche bezweckten, die Bedingungen festzustellen, unter denen eine teilweise Rückbildung von P oder Dissoziation des P_4S_3 in seine Elemente oder andere schwefelreichere Verbindungen eintritt. Es ergab sich, daß eine Rückbildung von freiem P bei der Dest. erfolgt, und daß deshalb ein zu hohes Erhitzen bei der Darst. von P_4S_3 zu vermeiden ist. Proben, bei deren Darst. über 340° erhitzt worden war, ließen unzweifelhaft freien P erkennen. Ferner weisen Vff. in ihrer Arbeit darauf hin, daß bei Prüfung von P_4S_3 auf freien P ein Leuchten bei der Mitscherlichschen Probe allein nicht maßgebend sein dürfte. *Tr.*

E. G. Clayton. Weitere Experimente mit Phosphorsesquisulfid[3]). — Da das käufliche Phosphorsesquisulfid bei der Mitscherlichschen Probe versagt, so hat Vf. die Bedingungen festzustellen versucht, unter denen bei der Dest. leuchtende Dämpfe entstehen. Bei einem Präparate, das längere Zeit im Laboratorium aufbewahrt worden war, zeigte sich, daß in Luft von durchschnittlicher Trockenheit das Sulfid in fast gefüllten, gut verschlossenen Gefäßen eine geringe Veränderung erfährt, daß aber die Oxydation bemerkbar wird in einer feuchten Atmosphäre oder in unvollkommen verschlossenen Gefäßen. Diese Rk. tritt besonders rasch ein in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft und vielleicht am stärksten in Ggw. von sauren Dämpfen, besonders solchen von N_2O_4. Während beim gelben P sofort mit Beginn der Dest. auch das Leuchten eintritt, konnte bei dem Sesquisulfid ein Leuchten in den meisten Fällen nur dann wahrgenommen werden, wenn der Druck durch Hinwegnehmen

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 33. — [2]) Ber. 36, 870—877. — [3]) Chem. News 88, 278—279.

der Flamme vermindert wurde und nachdem bereits ein beträchtlicher Teil der Fl. überdestilliert war. Durch diese Beobachtungen werden die Angaben von Mai und Schaffer[1]) bestätigt. *Tr.*

Alfred Stock und Berthold Hoffmann. Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und der Phosphorstickstoff P_3N_5 [2]). — Löst man P_2S_5 in verflüssigtem NH_3 auf, so nimmt es NH_3 auf und spaltet sich in zwei farblose Körper $PS_3N_4H_{13}$ und $PS_2N_3H_8$. Ersterer scheidet sich kristallinisch ab, während man den letzteren erst beim Verdampfen der Mutterlauge erhält. $PS_3N_4H_{13} = NH:P(SNH_4)_3$ ist das *Triammonsalz der Imidotrithiophosphorsäure*, während der Körper $PS_2N_3H_8$ das *Diammonsalz der Nitrilodithiophosphorsäure*, $N:P(SNH_4)_2$, darstellt. Beim Erhitzen gehen beide Körper unter Abgabe von NH_3 und H_2S und Bildung von gelben Zwischenprodukten in *Phosphorstickstoff*, P_3N_5, über. Das letzte Glied der Zwischenprodukte ist PSN. Im Anschluß an die genannten Verbindungen beschreiben die Vff. die Darst. des Phosphorstickstoffs aus P_2S_5 und NH_3, sowie die Eigenschaften des genannten Produktes. *Tr.*

Arsen. Antimon.

Theodor Panzer. Über den Einfluß des Lichtes auf die Oxydation von Arsen an feuchter Luft[3]). — Vf. hat in Glasröhren eingeschmolzene, mittels des Marshschen Apparates hergestellte Arsenspiegel, die aus sehr geringen As_2O_3-Mengen erhalten worden waren, teilweise im Dunkeln und teilweise im direkten Sonnenlichte aufbewahrt. Belichtete Spiegel verschwanden in einigen Tagen, während solche, die vor dem directen Sonnenlichte geschützt worden waren, sich nach Ablauf eines Jahres noch unverändert erhalten hatten. Spiegel, die in feuchtem H oder in Luft, die mit P_2O_5 getrocknet war, sich befanden, hielten auch der direkten Lichtwirkung stand. In den Fällen, wo der Spiegel verschwunden war, hatte sich As_2O_3 gebildet. Der Vorgang ist nicht auf eine bloße H_2O-Zers. zurückzuführen und wird die Oxydation des As an feuchter Luft durch das Licht somit erst erreicht. *Tr.*

W. T. Cooke. Die Einwirkung von Wasser und verdünnter Natronlauge auf kristallinisches und amorphes Arsen[4]). — Engel[5]) hatte mitgeteilt, daß amorphes As in feuchter Luft sich nicht verändert, während die kristallinische Modifikation rasch oxydiert wird. Die Versuche des Vfs. bezweckten nun, festzustellen: 1. ob H_2O allein auf die beiden Modifikationen eine Rk. ausübt; 2. ob, falls eine solche eintritt, dieselbe durch NaOH vermehrt wird, und 3. ob in Ggw. von Luft die krist. Modifikation in einem größeren Betrage in NaOH-Lsg. als in H_2O gelöst wird. Die Versuche wurden in einer inerten Atmosphäre (CO_2 oder H), je nachdem H_2O oder NaOH verwendet wurde, ausgeführt. Das H_2O bzw. die NaOH waren durch Kochen von Luft befreit, das amorphe As war im Kochrohre aus AsH_3 durch Erwärmen abgeschieden. Nach dem Kochen wurde das gel. As im Filtrat mittels Jod titriert.

---

[1]) Ber. **36**, 870. — [2]) Daselbst, S. 314—319. — [3]) Verh. d. Vers. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1902, II, 1. Hlft., S. 79—80. — [4]) Chem. News **88**, 290. — [5]) Compt. rend. **96**, 1314.

In Abw. von Luft ist die Wirkung des H_2O auf amorphes As sehr gering, desgleichen auch, wenn man längere Zeit unter Durchleiten von Luft kocht. In Abw. von Luft war die Einw. verd. NaOH-Lsg. etwas größer als diejenige der H_2O-Lsg. und wird durch die Konz. des Alkalis vermehrt. Luft zeigte sich auch hier ohne Einfluß. Bei dem krist. As zeigte H_2O entweder allein oder in Ggw. von NaOH praktisch keine Einw. In Ggw. von Luft trat direkte Oxydation ein. Arsen war als As_2O_3 in Lsg. Bei der Einw. von H_2O konnte AsH_3 nicht nachgewiesen werden. $2As + 3H_2O = As_2O_3 + 6H$; $2As + 6H = 2AsH_3$. Auch Panzer, vgl. vorstehendes Referat, hat gezeigt, daß die Oxydation des As an feuchter Luft nicht von einer H_2O-Zers., sondern von der Vermittelung von freiem O herrührt. *Tr.*

John Marshall und Leon A. Ryan. Das Zurückhalten von Arsen durch Tierkohle[1]). — Übereinstimmend mit Edw. R. Noyes fanden Vff., daß As in beträchtlicher Menge von Tierkohle zurückgehalten wird. Eine 0,01485 Proz. As_2O_3 enthaltende wäss. Lsg. gab an Tierkohle beim Filtrieren 64,3 Proz., eine 0,11324 %ige Lsg. 39,02 Proz. ab. Von 1 g der Kohle wurden im ersten Falle 0,0006, im zweiten Falle 0,00278 g As_2O_3 aufgenommen. *Tr.*

A. Mouneyrat. Über die Ausscheidung und Verteilung des als Natriummethylarsenit medikamentös verwendeten Arsens[2]). — Vf. hat zunächst an dem Natriummethylarsenit, $CH_3AsO(ONa)_2$, die Zersetzbarkeit durch ein aus HNO_3 und H_2SO_4 bestehendes Oxydationsgemisch geprüft und gefunden, daß sich ohne Verlust As auf diese Weise aus den Geweben isolieren läßt. Weitere Versuche ergaben, daß das in den Organismus in Form obiger Verb. eingeführte As sich in keinem Organ anhäuft. Je nach dem abnehmenden As-Gehalt gruppiert Vf. die Stoffe wie folgt: Haut und Harn, Blutkörperchen, Muskeln, Blutplasma, Gehirn, Leber, Nieren, Milz und Galle. Das Maximum der As-Ausscheidung erfolgt in den ersten vier bis fünf Stunden nach der Einnahme durch den Harn, es vermindert sich dieselbe dann progressiv. Nach 32 Tagen ist die Ausscheidung vollständig. *Tr.*

Gabriel Bertrand. Über den Nachweis und den Beweis für die Existenz von Arsen im Tierreich[3]). — Vf. spricht zunächst von den Ansichten, die verschiedene Forscher über das Vorkommen des As als normalen Bestandteil im Tierreich geäußert haben. Er erwähnt hierbei besonders die Untersuchungen von Gautier, der As als normalen Bestandteil in gewissen Organen nachwies. Da die Menge dieses As zu gering ist, um in der üblichen Weise mittels des Marshschen Apparates nachgewiesen werden zu können, so war eine empfindlichere Methode nötig und außerdem die Verwendung von besonders reinen Reagenzien. Es werden dann textlich, sowie durch Abbildungen die verschiedenen Umwandlungen erläutert, die der genannte Apparat im Laufe der Zeit erfahren hat. Es hat sich herausgestellt, daß, wenn sehr geringe As-Mengen vorliegen, ein Teil des AsH_3 im erhitzten Rohre sich der Zersetzung entzieht. Von den Zusätzen, die man zwecks

[1]) Amer. J. Pharm. 75, 251—253; Ref. Chem. Centr. 74, II, 217. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 29, 546—549; Compt. rend. 136, 696—697. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 29, 242—275.

besserer H-Entw. wählt ($CuSO_4$ oder $PtCl_4$), ist ersteres nicht zu empfehlen, da es eine beträchtliche Menge As entzieht. Besonders muß die Abwesenheit selbst geringer O-Mengen im Apparat erstrebt werden, da As trotz der Ggw. von H sehr leicht in As_4O_6 übergeht. Um weitere Fehler zu vermeiden, muß die auf As zu prüfende Lsg. stark konzentriert werden. Besonders wichtig ist jedoch, daß man bei geringen As-Mengen die Dämpfe desselben auf einen möglicht kleinen Raum verdichtet. Vf. verwendet zu diesem Zwecke Röhren, die nicht mehr als 1 mm inneren Durchmesser haben, und kühlt dieselben hinter der erhitzten Stelle, indem er das Rohr mit Fließpapier umgibt, dessen Enden herabhängen und das tropfenweise mit H_2O benetzt wird. Vf. beschreibt dann die Konstruktion seines Apparates. An den Entw.-Apparat schließt sich ein Rohr an, das mit hydrophiler Watte, die vorher auf 110 bis 120° erhitzt war, gefüllt ist. Diese Watte entzieht den H_2O-Dampf, ohne auf das Gas zu reagieren, wie $CaCl_2$, KOH oder H_2SO_4. Es wird dann das Arbeiten mit dem Apparate beschrieben, die Luft wird mittels CO_2 verdrängt, die H-Entw. in Gang gebracht und die zu prüfende Substanz (einige ccm) eingeführt. Die Gasentw. soll etwa 4 bis 5 ccm pro Min. betragen. Bei einer Menge von $^1/_{1000}$ mg wird der Spiegel in einer Länge von 2 bis 3 mm sichtbar. In einem weiteren Kapitel wird die Zerstörung der organischen Substanzen beschrieben, die sich im wesentlichen an das Verfahren von Gautier anlehnt und über die an anderer Stelle schon berichtet ist. Weiterhin wird die Auswahl der Untersuchungsobjekte besprochen und schließlich gezeigt an einer Reihe von Beispielen, daß As ohne Ausnahme in allen Organen und bei allen in dieser Hinsicht geprüften Tieren als normaler Bestandteil auftritt. *Tr.*

Gabriel Bertrand. Anwendung der calorimetrischen Bombe von Berthelot, um die Existenz des Arsens im Organismus zu zeigen[1]). — Da beim Nachweis des As in Organen das Zerstören derselben viel Reagenzien erfordert und durch die Reagenzien As eingeführt werden kann, so ließ sich häufig die Frage nur schwer entscheiden, ob das in einem Organ gefundene As auch wirklich als normaler Bestandteil des Organs anzusehen ist. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen hält Vf. das Arsen für einen normalen Bestandteil bei Tieren und Pflanzen. Um hierfür noch weitere, nicht anfechtbare Belege beibringen zu können, bedient er sich zur Zerstörung des zu prüfenden Materials der Berthelotschen Bombe. An Stelle des zur Entzündung dienenden Eisendrahtes wird ein Platindraht verwendet, sowie ein Zünder aus Schießbaumwolle, die mit absolut reinen Säuren bereitet ist. Die Substanz kommt in eine Kapsel und wird in bekannter Weise in O verbrannt. Nach der Verbrennung und Abkühlung wartet man noch einige Minuten, spült den Inhalt in eine Porzellanschale über, verjagt die HNO_3 durch Abdampfen mit H_2SO_4 und prüft nach dem Verdünnen im Marshschen Apparate. Bei Campher und Zucker wurde in der Bombe ein blinder Versuch ausgeführt, der As-Freiheit ergab. Die Verbrennung geschah bei einem Druck von 30 atm. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt noch bei $^1/_{10000}$ mg. Einige Gramm tierischen Gewebes genügen, um sehr deutliche As-Ringe zu liefern. Die Gewebe hornartiger Natur geben

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 920—925; Compt. rend. 137, 266—268.

leicht meßbare Resultate, bei anderen Stoffen sind die As-Ringe schwächer, zeigen jedoch As als normalen Bestandteil des Organismus an. *Tr.*

Armand Gautier. Normales Vorkommen des Arsens bei den Tieren und Pflanzen, sein Ursprung[1]). — Im Anschluß an frühere Versuche teilt Vf. mit, daß bei Fischen und Vögeln Arsen in den Eiern, der Milch und dem Fleisch nicht enthalten ist. In gewissen gefärbten Schwanzfedern konnte es nachgewiesen werden, während es in den gewöhnlichen Flügel- oder Schwanzfedern fehlt. Auch in Algen, besonders in solchen, die jodhaltig sind, findet sich As, desgleichen im Meerwasser, und scheint im letzteren Falle aus dem Urgesteine zu stammen. Ein Granit aus der Bretagne enthielt in 100 g z. B. 0,06 mg As. Arsen scheint daher fast ebenso verbreitet zu sein, wie N und P. Es lokalisiert sich besonders in Organen, die ectodermischen Ursprungs sind. In den Zellen, wo es sich anhäuft, scheint es eine Rolle zu spielen, die sich mit derjenigen des P vergleichen läßt. Es ist wahrscheinlich verbunden mit gewissen spez. Stoffen von der Art der Nucleïne. *Tr.*

Armand Gautier. Kommt Arsen normal in allen Organen des tierischen Körpers vor?[2]). — Vf. hat früher schon gezeigt, daß As nicht allein ein Bestandteil im tierischen Körper ist, sondern daß es sich auch in gewissen Organen lokalisiert, während es in anderen abwesend ist. Von gewissen Autoren ist diese Tatsache in Zweifel gezogen worden, während andere Autoren die Beobachtungen des Vfs. bestätigt fanden. Bertrand glaubt sogar, daß As in allen Organen vorkomme, und daß seine Ggw. in der lebenden Zelle wesentlich sei. Vf. prüft experimentell in seiner Arbeit, ohne zunächst auf die von Bertrand beobachteten Tatsachen einzugehen, ob etwaige Fehlerquellen dadurch entstehen können, daß As durch die bei den einzelnen Manipulationen seines Verfahrens nötigen Reagenzien eingeführt werden kann, bzw. ob etwaige Verluste möglich sind. Bedient man sich seiner Methode, verwendet gereinigten H_2S und HNO_3, die nur 0,00023 mg As in 100 g enthält, so kompensiert der Verlust an As sich fast genau mit dem Plus von $^1/_{10000}$ bis $^2/_{10000}$ mg, so daß eine Korrektur sehr klein oder gleich Null wird. Seine Versuche zeigten, daß As im Fleisch der Säugetiere, wenn auch in geringer Menge, vorkommt, während es im Fischfleisch in größerer Menge enthalten ist. Der Ansicht Bertrands, daß As in jeder lebenden Zelle enthalten ist, tritt Vf. im zweiten Teile seiner Arbeit entgegen. *Tr.*

Armand Gautier. Genauigkeitsgrad beim Nachweis von Arsenspuren in organischen Stoffen[3]). — Die von Todeschini und von Tarugi gemachten Bemängelungen des Verfahrens des Vfs. sind nicht zutreffend. Nicht allein die Gesamtmenge des As wird gefunden, sondern auch noch $^1/_{1000}$ bis $^2/_{1000}$ mg können in der 50 mill.-fachen Menge ihres Gewichtes an organischen Substanzen nachgewiesen werden. Für seine Methode sei eine hinreichende Zerstörung der organischen Substanzen nötig. Er gibt zu diesem Zwecke zu 100 g Substanz 4 g

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 31—35. — [2]) Daselbst, S. 913—920; Compt. rend. **137**, 295—301. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 639—643; Gazz. chim. ital. **33**, I, 447—450.

H_2SO_4 und 40 g HNO_3 (1,42) und erhitzt in einer Porzellanschale mäßig, bis das Ganze flüssig geworden ist. Die Masse bläht sich auf und stößt nitrose Dämpfe aus, man erhitzt daher vorsichtig weiter unter zeitweiliger Wegnahme der Flamme, bis die Masse schokoladenbraun geworden ist, gibt dann nach und nach im ganzen noch 30 g HNO_3 hinzu und erhitzt schließlich zuletzt bis zur beginnenden Verkohlung. Es werden nochmals in drei Portionen 12 g HNO_3 zugegeben und die Verkohlung jedesmal gesteigert. Schließlich wird die poröse Kohle mit Wasser erschöpft und das wäss. Filtrat, welches alles As enthält, mit einigen Tropfen SO_2 versetzt und drei Stunden zuerst bei 100°, dann in der Kälte mit H_2S behandelt. Alles As wird als Sulfid gefällt. Bei sehr fettreichen Stoffen ist die HNO_3-Behandlung vor der Verkohlung oft zu wiederholen und die Menge der HNO_3 mindestens zu verdreifachen. *Tr.*

Armand Gautier. Über eine neue Methode zur Untersuchung und Bestimmung von sehr geringen Spuren Arsen [1]). — Da die früher vom Vf. immer zum As-Nachweise angewandte Methode zu viel arsenfreie Reagenzien beansprucht, außerdem sich aber nicht anwenden läßt bei solchen Substanzen, die besonders reich an löslichen Chloriden sind, so schlägt Vf. jetzt eine neue Methode vor, die sehr einfach und sehr genau ist. Das Verfahren gründet sich auf die bekannte Tatsache, daß, wenn Arsen, selbst in Spuren, nur neben Fe in einem Trink- oder Mineralwasser enthalten ist, beim Oxydieren und nachherigen Fällen Fe mit sich alles As oder einen Teil desselben niederreißt. Vf. zeigt nun, daß unter gewissen Bedingungen das Fe alles As in Form von Arseniten oder Arseniaten fällt, selbst bei Anwesenheit von nur $^1/_{1000}$ mg As. Das Eisenreagens wird wie folgt bereitet: Ferrosulfat (100 g) löst man in 500 g H_2O und 25 g H_2SO_4, behandelt mit H_2S, kocht, filtriert und oxydiert das Ferrosalz in der Wärme mit 28 g As-freier HNO_3. Man fällt das $Fe(OH)_3$ mittels As-freiem NH_3, wäscht aus und löst den Niederschlag in kalter, verd. H_2SO_4. Das Ferrisulfat enthält noch Spuren von As. Man beseitigt letzteres, indem man die Ferrisalzlsg. zwei Tage mit reinen Zinkgranalien digeriert und im Vakuum zum Sieden erhitzt. Man oxydiert von neuem, fällt mit einem leichten Überschuß von reinem NH_3, wodurch das Zinkoxyd gleichzeitig gelöst wird. Das $Fe(OH)_3$ wäscht man aus und löst es in H_2SO_4. 100 ccm dieses Reagens, enthaltend 30 g Fe_2O_3 im Liter, geben 0,5 Tausendstel mg As. 5 ccm dieser Lösung genügen, um As in 300 bis 400 ccm Wasser zu fällen. In dem Eisenarsenniederschlage bestimmt man dann As im Marshschen Apparate durch Zersetzen mit H_2SO_4. Dieses Verfahren, welches Vf. am Wasser geprüft hat, gelingt auch bei Anwesenheit von Chloriden und ermöglicht es ohne Verlust, eine Substanz, die den milliardsten Teil der Untersuchungssubstanz ausmacht, nachzuweisen. Auch andere Salze als NaCl im Wasser sind ohne Einfluß auf die Bestimmung. Man kann auf diese Weise As im Meerwasser, Seesalz, Mineralwässern, den üblichen Salzen, Säuren und Basen ermitteln, nur muß das Untersuchungsobjekt neutral sein oder gemacht werden. Bei physiologischen und toxikologischen As-Prüfungen zerstört man das Objekt mit

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 859—862; Compt. rend. **137**, 158—163.

Salpeterschwefelsäure, behandelt die kohlige Masse mit sd. H_2O, filtriert, neutralisiert teilweise, fügt Eisenreagens hinzu, solange man keine Rk. mit Ferrocyankalium erhält, und hat, wenn man dies in der Kälte ausführt, eine As-freie Fällung. Nach dem Filtrieren gibt man 5 ccm Eisenreagens hinzu, kocht, neutralisiert mit NH_3, filtriert, löst den Niederschlag wieder in $HNO_3 + H_2SO_4$, vertreibt durch Erhitzen die nitrosen Dämpfe und prüft nach dem Verdünnen im Marshschen Apparate. *Tr.*

Armand Gautier. Bestimmung des Arsens in den Meerwässern, dem Seesalz, Küchensalz, den Mineralwässern u. s. w. und in einigen üblichen Reagenzien[1]). — Vf. hat früher gezeigt, daß Meerwasser eine geringe Menge As enthält. Es ist zum Teil gelöst, zum Teil organisiert in den Bestandteilen des Planktons, besonders in den mikroskop. Algen, die auch J enthalten, vorhanden. Mit Hilfe seines neuen Verfahrens konnte es Vf. in all den oben genannten Stoffen, ja sogar im dest. H_2O nachweisen. Wasser von der Küste der Bretagne enthielt in 1 l 0,009 mg mineral. As, etwa 0,0008 mg organisch. As und eine unwägbare Menge organisiertes As. Meerwasser aus dem Atlantischen Ozean (Azoren) zeigte in den Tiefen von 10, 1335 und 5943 m 0,025, 0,010 und 0,080 mg pro Liter. Die Wässer aller Salzquellen sind mehr oder weniger As-haltig. Ein Salzwasser von Missery bei Besançon enthielt 0,010 mg pro Liter. Bei versch. Proben von Seesalz und Küchensalz schwankte pro 100 g Salz der As-Gehalt zwischen 0,003 und 0,175 mg. Letzteres stammte vom Vesuv. Von den üblichen Salzsorten ist das graue Küchensalz das arsenreichste (0,045 mg). Durch das Kochsalz nehmen wir daher die für gewisse Organe unseres Körpers nötige Menge As auf, jedoch ist diese Menge gering. Auch die meisten sog. reinen Reagenzien, deren wir uns beim Arsennachweis nach den alten Methoden bedienen, dest. H_2O, HNO_3, SO_2, NH_3 und besonders H_2S, enthalten immer eine Spur As. Bei H_2S ist die Menge sehr merklich. *Tr.*

Armand Gautier. Reinigung des Schwefelwasserstoffs für die Arsenuntersuchung[2]). — Arsen ist immer im gewöhnlichen H_2S, besonders als AsH_3, welches von H_2S nicht zerlegt wird, enthalten, und selbst vier- bis fünfmaliges Waschen mit Säure oder Wasser hält As nicht vollständig zurück. Vf. befreit H_2S von As, indem er das Gas zuerst mit H_2O wäscht; es passiert dann eine vertikale Schicht von feuchtem Bimsstein und alsdann ein mit Glasstücken gefülltes und zur dunklen Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr (25 cm). Das aus dem Verbrennungsrohre austretende Gas tritt hierauf durch eine in einem Schlangenrohre befindliche konz. Schwefelbaryumlsg. und wird schließlich noch durch ein Watterohr geleitet. Leitet man zwei Stunden lang Blase für Blase einen so gereinigten Gasstrom in heiße HNO_3, welche das As oxydiert, so findet man 0,0008 mg, während eine gleiche Behandlung mit einfach gewaschenem H_2S 0,080 mg As gibt. Läßt man das reine Gas in 300 bis 400 ccm angesäuertes H_2O eintreten, so ist keine Spur As zu finden, während unreines Gas in zwei Stunden in einer solchen angesäuerten Flüssigkeit 0,001 bis 0,0006 As liefert. *Tr.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 863—867; Compt. rend. **137**, 232—237. —
[2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 867—868.

Carl Fischer. Beitrag zur Untersuchung der Erdfarben auf Arsen[1]). — Vf. hat 27 im freien Verkehr vorkommende Erdfarben auf As geprüft, 13 gaben nach dem Marshschen Verfahren keinen Spiegel, 10 einen ganz schwachen (unter 0,01 Proz. As_2O_3), 4 hingegen einen starken Spiegel. Ocker, der als „gebr. Salinober" bezeichnet war, enthielt 0,035 Proz. As, Ocker, „Cementrot" 0,011 Proz., Ocker, „gebr. Umbraun" 0,049 Proz., die Erdfarbe „Chinesergelb" 0,028 Proz. As. Zur Bestimmung wurde die Mayrhofersche Methode benutzt. Der entw. AsH_3 wurde in $^1/_{100}$ Ag-Lsg. geleitet und das nicht gebundene Ag mit Rhodanlsg. titriert. Kontrollversuche ergaben, daß dieses Verfahren zwar nicht absolut genau ist, aber trotzdem brauchbare Resultate liefert. Das Zink wurde in Form von Stangenzink (80 bis 100 g) verwendet, es war mit Äther vom Fett befreit und mit H_2SO_4 angeätzt. Zugabe von Kontaktsubstanzen, wie $PtCl_4$, ist bei dieser Methode zu verwerfen, da die Genauigkeit erheblich darunter leidet. Der große Zn-Überschuß bezweckt, einen lebhaften und gleichmäßigen H-Strom zu erhalten. Bei Benutzung einer Leg. von Zn und 5 Proz. Mg war trotz lebhafter und regelmäßiger H-Entw. die gefundene Arsenmenge viel zu gering. *Tr.*

T. E. Thorpe. Die elektrolytische Bestimmung von kleinen Arsenmengen, speziell in Braumaterialien[2]). — Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß der zur Erzeugung von AsH_3 nötige Wasserstoff elektrolytisch entwickelt wird. Ein Glasgefäß bildet mit einem porösen Gefäße die innere Zelle für die konisch geformte Platinelektrode. Das Glasgefäß ist unten offen und steht oben mit einem Trockenrohre und einem Kalirohre in Verbindung. Das poröse Gefäß befindet sich in einem zweiten Glasgefäße und enthält die Anode. Durch ein größeres Kühlgefäß wird die Flüssigkeit in dem äußeren Glasgefäße unter 50° gehalten. Das Hartglasrohr ist an der Stelle, wo es mit dem Bunsenbrenner erhitzt wird, mit einem Platindrahtnetze umgeben. Die Stromstärke beträgt pro Minute 40 ccm Wasserstoffgas. Die Schwefelsäure ist 1 : 7 verdünnt und natürlich arsenfrei zu verwenden. Bewirken in den Apparat gebrachte Untersuchungsobjekte Schäumen, so fügt man zu der Säure 1 bis 2 ccm Amylalkohol. Nachdem man sich überzeugt, daß der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff alle Luft aus dem Apparate verdrängt hat, erhitzt man das Kalirohr und führt die Lsg. der zu prüfenden Substanz ein. Vf. beschreibt dann, wie die verschiedenen Stoffe, wie Malz, Malzsubstitute, Würze, Hopfen, Hopfensubstitute, Bier, sowie verschiedene Chemikalien zur Prüfung nach diesem Verfahren vorzubereiten sind. Zum Vergleich hat Vf. Normalarsenspiegel benutzt, die durch Zufügen von bestimmten As-Mengen zu demselben arsenfreien Untersuchungsobjekt, das geprüft werden soll, in dem beschriebenen Apparate erhalten werden. Es soll dies bezwecken, festzustellen, ob die Natur der mit Arsen versetzten Substanz auf die Intensität des Spiegels einen Einfluß äußert. *Tr.*

T. E. Thorpe. Bestimmung des Arsens im Brennmaterial[3]). — Arsenvergiftungen, die in Lancashire mit Bier vorgekommen sind, lassen

---

[1]) Arb. Kais. Ges.-A. 19, 672—674. — [2]) Chem. Soc. J. 83, 974—986. — [3]) Daselbst, S. 969—974.

sich durch Anwendung von arsenhaltigem Malz bei der Bierbereitung erklären. Wenn eine Kohle, die zum Darren des Malzes Verwendung gefunden hat, arsenhaltige Pyrite oder andere As-Verb. enthält, so läßt für die genannte Erscheinung sich eine Erklärung finden. Vf. hat deshalb Kohle und Koks auf As geprüft, indem er die fein pulv. Substanz im O-Strome verbrannte und die Verbrennungsprodukte in einem geeigneten Absorptionsapparate auffing. Als Absorptionsmittel diente verd. H_2SO_4. Das As findet sich teils in der zurückbleibenden Asche, teils in dem ausgezogenen Ende des Verbrennungsrohres, sowie in der verd. H_2SO_4. In der Asche wird As in folgender Weise bestimmt. Man erhitzt erst mit Bromsalzsäure (1 ccm Br auf 100 ccm HCl) am Rückflußkühler, fügt nach zweistünd. Erhitzen 1 g Kaliummetabisulfit hinzu, filtriert von SiO_2 ab, treibt die SO_2 aus und destilliert dann, bis der Rückstand sirupös geworden, dann destilliert man von neuem nach Zusatz von 10 ccm HCl. Einen aliquoten Teil des Destillates raucht man nach Zugabe von 5 ccm HNO_3 (1,4) und 2 ccm H_2SO_4 bis zum Auftreten der H_2SO_4-Dämpfe ab, verdünnt hierauf die Flüssigkeit und erhitzt nochmals mit $^1/_2$ g Bisulfit, bis die Lsg. frei von SO_2 ist. Die Lsg. dient dann zur weiteren Prüfung. Das As im Rohrende spült man mit der Säure des Absorptionsgefäßes aus und bestimmt das As direkt. As wurde dann entweder elektrolytisch oder mittels des Marshschen Apparates bestimmt. Die Versuche ergaben, daß bei weitem der größte Teil des As in der Asche zurückbleibt. Es scheint daher das im Malz gefundene As von Asche herzurühren, die sich an dem Malz festgesetzt hat. Ähnliche Beobachtungen älteren Datums liegen auch von Wood, Smith und R. L. Jenks[1]) vor. *Tr.*

William Thomson. Weitere Untersuchungen über den Nachweis und die annähernde Bestimmung von kleinen Arsenmengen in Malz, Bier und Nahrungsstoffen[2]). — Vf. hat seine früher schon beschriebene Methode[3]) soweit verbessert, daß er einen sehr deutlichen As-Spiegel nachweisen konnte, wenn As bis $^1/_{3000}$ Tle. eines Grains pro Gallone im Bier enthalten war, und zwar bei Verarbeitung von 50 ccm Bier. Es läßt sich so 1 Tl. in 280 Mill. Tln. Bier erkennen. Er erhitzt das Glasrohr, in dem der Spiegel sich abscheiden soll, mit einer Bunsenflamme, deren Ende ein Stück Kupferdrahtnetz erhitzt. Dieses Drahtnetz erstreckt sich etwa $^1/_4$ Zoll in den ausgezogenen Teil des Rohres, in dem der Spiegel sich absetzen soll. Von dem heißen Drahtnetze etwa 1 mm entfernt ist das Rohr äußerlich mit einer Kühlvorrichtung versehen. Man kann hiermit sehr geringe As-Mengen nachweisen, weil sie sich in einem dichten Ringe an der kalten Rohrstelle absetzen. Vf. spricht sich auch in seiner Arbeit über die Ursache der braunen und schwarzen Arsenspiegel aus. Im Anschluß hieran verweist Dixon auf einen Marshschen Apparat, bei dem der H elektrolytisch entwickelt wird. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Anwendung eines Cu-Drahtnetzes, das um dies Rohr vor der verjüngten Stelle bei dem Marshschen Verfahren gewickelt wird, keine so scharfen Spiegel liefert, als wenn man das Rohr direkt mit dem Bunsenbrenner erhitzt.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **20**, 437. — [2]) Chem. News **87**, 128—129, 228—231. — [3]) Daselbst **86**, 179.

Weitere Versuche zeigten, daß bei 393° noch kein As-Spiegel an der kalten Rohrstelle auftrat, daß also, entgegen den sonstigen Literaturangaben, die Zersetzungstemperatur für AsH_3 höher liegen muß; es scheint somit das Drahtnetz die Erreichung der nötigen Zersetzungstemperatur zu verhindern. Ferner hat die Temperatur des ausgezogenen Rohrteiles, in dem der Spiegel auftreten soll, großen Einfluß auf die Abscheidung der Spiegel. Kühlt man auf 15° ab, so erhält man nur einen Spiegel mit metallischem Glanz und kein zweiter oder dritter As-Beschlag entsteht. Auch Bertrand sowie Gautier haben diesen Teil des Rohres gekühlt. Vf. bringt an dieser Stelle ein Papier an und läßt rasch H_2O darauf tropfen. Die braune bzw. schwarze Farbe der Spiegel erklärt Vf. durch die Annahme, daß der braune kristallinisches, der schwarze amorphes As darstellt. In der amorphen Form konnten Gaseinschlüsse nicht nachgewiesen werden, womit die Ansicht anderer Autoren, daß dem H beigemischte Luft oder O schwarze Spiegel bedinge, nicht bestätigt wird. Die vom Vf. angewandten Rohre zeigten alle an der Stelle, wo der Spiegel sich absetzen sollte, den gleichen Durchmesser, und wurde auch die Entfernung der erhitzten und der gekühlten Stelle immer gleichmäßig gewählt. Eine eigentümliche Beobachtung ist ferner die, daß gewisse Spiegel in dem zugeschmolzenen Rohre nach mehrwöchentlicher Belichtung abnahmen bzw. verschwanden. Die Arbeit enthält eine Reihe von photographischen Abbildungen mit zugehörigen Erläuterungen für die unter den verschiedensten Bedingungen erhaltenen Arsenspiegel. *Tr.*

Carl Pedersen. Bestimmung geringer Arsenmengen in organischen Stoffen, besonders in Bier und Most. Eine vergleichende Prüfung der verschiedenen Arsenbestimmungsmethoden[1]). — Zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Schätzung hält Vf. das Marshsche Verfahren für das geeignetste. Die Behandlung des Apparates geschieht in bekannter Weise, zur besseren H-Entw. gibt Vf. fünf Tropfen $CuSO_4$-Lsg. hinzu. Nach dem Austreiben der Luft wird das durch konz. H_2SO_4 getrocknete Gas angezündet und nach Einführung der arsenhaltigen Substanz die Zerlegung des AsH_3 durch $1^1/_2$ stünd. Erhitzen des Rohres zur dunklen Rotglut bewirkt. Die H_2SO_4 gestattet, den Gang der Entw. zu beobachten, und soll nicht wie das $CaCl_2$ etwaiges As zurückhalten. Die organische Substanz wird mittels HNO_3 und H_2SO_4-Gemisch zerstört, während durch Zusatz von Ammonsulfat ev. Stickoxyde zerlegt werden. Im Hartglaskolben werden z. B. 100 ccm Bier mit 15 Tropfen konz. HNO_3 auf 60 ccm eingedampft; man fügt dann zur abgekühlten Fl. 30 ccm HNO_3 und 10 ccm H_2SO_4, erwärmt vorsichtig und wiederholt diese Manipulation, bis die Fl. beim Auftreten von Schwefelsäuredämpfen heller wird, schließlich wird nach Zusatz von 0,5 g Ammonsulfat noch $^3/_4$ Std. gekocht und die Lsg. ist für die Prüfung fertig. Man kann so noch 0,01 mg As in 100 ccm Bier erkennen. Die Reinschsche Methode soll nach Vf. für geringe As-Mengen nicht zuverlässig genug und auch nicht schneller sein. 22 Kopenhagener Bierproben enthielten gar kein oder weniger als 0,005 mg As_2O_3 in 100 ccm Bier. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. d. trav. d. Lab. de Carlsberg **5**, 108—132.

Lyman F. Kebler. Das Vorkommen von Arsen in Chemikalien[1]). — Es wird an den Methoden von Marsh, Reinsch und Bettendorff die Empfindlichkeit des As-Nachweises ermittelt. Bei der letztgenannten Methode ist die Empfindlichkeitsgrenze etwa $^1/_{30}$ mg, bei der Methode von Reinsch etwa $^1/_{260}$ mg, bei dem Marshschen Verfahren etwa $^1/_{512}$ mg pro ccm Fl. Letztere Methode kann nach Vf. nur dann ein einwandfreies Resultat geben, wenn wenigstens $^1/_{2000}$ Grain As_2O_3 zur Anwendung kommt. *Tr.*

Eug. Prost und Edm. von Winiwarter. Über die Bestimmung des Arsens in seinen Erzen und in den metallurgischen Nebenprodukten[2]). — Ein bisher nicht bekannt gegebenes Verfahren zur As-Bestimmung ist von A. van de Castelle ausgearbeitet worden, bei dem As von anderen Stoffen nicht erst durch H_2S getrennt zu werden braucht, sondern direkt bestimmt werden kann. Genannter Forscher löst die Substanz in rauchender HNO_3, treibt dann letztere mit H_2SO_4 aus, filtriert $PbSO_4$ ab, fügt zum Filtrat Weinsäure, neutralisiert mit NH_3 und fällt As mit Magnesiamischung. Die gleichzeitig anwesenden Metalle werden hierbei durch das weinsaure Salz in Lsg gehalten. Vff. haben dieses Verfahren sowohl an arsenhaltigen Lsgg., sowie an arsenhaltigen Erzen auf seine Zuverlässigkeit geprüft, indem sie gleichzeitig dieselben Materialien nach den sonst üblichen Methoden analysierten, und halten es auf Grund ihrer Versuche sowohl für bequem, als auch zuverlässig. *Tr.*

August Gotthelf. Die Gutzeit-Mercurichloridprobe für Arsen[3]). — Wendet man anstatt des ursprünglich vorgeschlagenen $AgNO_3$ nach dem Vorschlage von Merçeron und Bergeret $HgCl_2$ an, so erhält man mit AsH_3 die gelbe Verb. $AsH(HgCl)_2$. Um die störende Wirkung von H_2S, SbH_3 und PH_3 zu vermeiden, hat man zur Oxydation dieser schädlichen Bestandteile Jod angewandt. Vf. dampft mit HNO_3 auf dem Wasserbade ab, um die störende Wirkung von PH_3 zu beseitigen. Da As in seiner niedrigeren Oxydationsstufe den As-Nachweis rascher ermöglicht, wird die oxydierte Probe mit SO_2 behandelt, um das Arsen in diese Oxydationsstufe zurückzuverwandeln. Bei einer Prüfung von Natriumphosphat auf As verwandte Vf. auch HJ mit günstigem Erfolge als Reduktionsmittel. Mit granuliertem Zn und HCl entwickelt man den Wasserstoff zur Bildung von AsH_3, bringt in den Hals des Entwickelungsgefäßes einen mit Bleiacetat getränkten Wattepfropfen und verschließt den Hals des Gefäßes mit einem Papier, das mit einer alkoholischen $HgCl_2$-Lsg. betupft ist. *Tr.*

C. Kippenberger. Ein Beitrag zur gerichtlichen Chemie des Arsens[4]). — Vf. berichtet über einige sehr eigenartige Arsenikvergiftungsfälle aus seiner gerichtlich-chemischen Praxis. *Tr.*

L. Bruner und St. Tolloczko. Über die Löslichkeit des Arseniks und den Molekularzustand einer Lösung[5]). — Die Bestimmung wurde mittels eines besonderen Apparates, der etwa 800 bis 1000 Tourenzahl

[1]) Amer. J. Pharm. **75**, 30—39; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 536. — [2]) Bull. de l'Assoc. belg. d. chim. **17**, 199—205; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 741. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 191—193. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 509—511. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 455—458.

pro Minute besitzt, ausgeführt. In dem Apparate wurden etwa 70 bis 100 g kristallisierter regulärer, grobkörniger, am Schleifpapier erhaltener As_2O_3 mit 1 l H_2O mittels eines Rührers in rasche Bewegung gebracht und die Temp. des Apparates mit einem Thermostaten reguliert. In gewissen Zeitintervallen wurden herausgenommene filtrierte Proben mit Jodlsg. titriert. Die Rührung wurde so lange ausgeführt, bis die in je zweistündigen Intervallen entnommenen Proben denselben Gehalt zeigten. Das Gleichgewicht stellte sich hierbei sehr langsam ein. Aus den bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Löslichkeiten wurde nach der van 't Hoffschen Gleichung der Reaktionsisochore

$$q = - R T^2 \frac{d \ln K}{d T}$$

die Wärmetönung der Auflösung berechnet. Es ergab sich $q_{2-15} = - 3925$ cal., $q_{15-25} = - 3542$ cal., $q_{25-40} = - 4580$ cal. als mol. Lösungswärme. Auf calorimetrischem Wege erhält man die mol. Lösungswärme des As_2O_3 zu 7550 cal., während thermodynamisch berechnet als Mittel obiger Bestimmungen 3740 cal. sich ergibt. Das Mol. Gew. der As_2O_3 in wäss. Lsg. ist deshalb $^1/_2 As_2O_3$ (oder $^1/_2 As_2O_3 + y H_2O$) anzunehmen, d. h. As_2O_3 enthält in wäss. Lsg. nicht zwei, sondern nur ein Verb. Gew. As. Dieses stimmt auch mit den Beobachtungen von J. Zawidzki[1]) überein. *Tr.*

Jan v. Zawidzki. Zur Kenntnis der arsenigen Säure[2]). — Um die Schlußfolgerungen, die Walden[3]) aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der genannten Säure gezogen hat, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, hat Vf. zunächst nach der Beckmannschen Siedemethode die Molekulargröße von As_4O_6 in wässeriger Lsg. bestimmt und im Anschluß daran auch das elektrolytische Leitvermögen nach Kohlrausch-Ostwald ermittelt. Er gelangte hierbei zu folgenden Ergebnissen: In der arsenigen Säure ist nur ein Verbindungsgewicht Arsen enthalten. In wässerigen Lsgg. spielt sie die Rolle einer sehr schwachen einbasischen Säure. In ihren sauren Eigenschaften gleicht sie ungefähr der Borsäure. Ihre Dissoziationskonstante beträgt $K = 21 . 10^{-9}$. Sie zeigt auch noch das Verhalten einer außerordentlich schwachen Base, doch sind ihre basischen Eigenschaften zu schwach entwickelt, um sie zahlenmäßig auszudrücken. Das Arsen besitzt die Fähigkeit, sowohl komplexe wie elementare Kationen zu bilden. *Tr.*

J. K. Haywood. Eine Modifikation der Avery-Beans-Methode zur Bestimmung der gesamten arsenigen Säure in Parisergrün[4]). — Vf. hat verschiedene Versuche gemacht, um die genannte Methode auch dann brauchbar zu machen, wenn das Parisergrün freie As_4O_6 enthält. Nach verschiedenen vergeblichen Bemühungen kommt er zu folgender modifizierten Methode. 0,3 bis 0,4 g der fein pulverisierten Substanz werden mit 25 ccm H_2O versetzt und hierzu wird unter fortwährendem Rühren konz. HCl zugefügt, bis alles Grün in Lsg. gegangen ist und As_4O_6 zurückbleibt. Der filtrierte und gewaschene Rückstand wird

[1]) Nachstehendes Referat. — [2]) Ber. 36, 1427—1436. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 50; vgl. JB. f. 1888, S. 385—386. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 963—968.

dann mit 5 g $NaHCO_3$ gekocht, bis alles As_4O_6 gelöst ist, die Lsg. kühlt man ab, säuert unter Zusatz von Methylorange an, macht wieder mit Bicarbonat alkalisch und titriert unter Zusatz von Stärke mit Jod in bekannter Weise. Das oben erhaltene, vom Rückstand getrennte Filtrat behandelt man in derselben Weise, wie in der Originalmethode angegeben ist. *Tr.*

S. Avery. Notiz über die Avery-Beans-Methode zur Bestimmung von arseniger Säure in Parisergrün [1]). — Die Methode besteht darin, daß man die arsenige Säure in Ggw. von Cu-Salzen mit Jod titrieren kann, wenn Alkalitartrat zugegen ist. Sie soll nur genaue Resultate geben, wenn kein freier, weißer Arsenik beim Behandeln des Grüns mit kalter verd. HCl auftritt. Um eine solche Ausscheidung zu vermeiden, erhitzt Vf. 0,1 g Grün gelinde mit 10 ccm HCl. Tritt hierdurch keine Lsg. ein, so fügt man am besten eine kalt gesättigte CH_3COONa-Lsg. (3 g auf 0,1 g Grün) hinzu und erhitzt, bis As_4O_6 gelöst ist. Durch diesen Zusatz wird alle As_4O_6, die von der bloßen Säure ungelöst blieb, in Lsg. gebracht. Im Übrigen verfährt man, wie oben angegeben. *Tr.*

Friedrich Auerbach. Über komplexe Verbindungen der arsenigen Säure. — Vgl. diesen JB., S. 248. *Bdl.*

R. F. Weinland und G. Barttlingck. Über Verbindungen von Seleniaten mit Arsenaten. — Vgl. diesen JB., S. 356. *Bdl.*

F. W. Küster und Georg Dahmer. Über die Fällung colloidaler Arsensulfürlösungen [2]). — Vff. haben die Mitteilung Vaninos, daß Schwerspat sich als Reagens benutzen lasse, um die Frage zu entscheiden, ob eine Lsg. eine echte oder eine colloidale sei, auf ihre Richtigkeit geprüft. Bei Arsensulfürlsgg. trat mit pulveris. $BaSO_4$ nur spurenweise Abscheidung von As_2S_3 ein. Frisch gefälltes $BaSO_4$ wirkt je nach der Art der Fällung und Behandlung sehr verschieden. Die Art des Schüttelns war gleichfalls für die Geschwindigkeit der Rk. von Einfluß. Holzkohle, frisch ausgeglüht und sorgfältig gewaschen, fällt etwas energischer als $BaSO_4$, CuO langsam, jedoch schneller als mäßig fein pulv. $BaSO_4$. Auch Glaspulver und Kalkspat wirken fällend. Da im allgemeinen unverhältnismäßig große Reagenzmengen zur Fällung nötig sind, so dürfte sich die obige Frage in dieser Richtung schwer entscheiden lassen, da auch echt gelöste Stoffe durch Oberflächenabsorption mehr oder minder ausgefällt werden. *Tr.*

H. Pélabon. Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des Arsens in Gegenwart von Antimon und auf Antimontrisulfid in Gegenwart von Arsen [3]). — Wenn man zu Realgar oder Auripigment wechselnde Mengen Antimon gibt und diese Mischungen in einer H-Atmosphäre erhitzt, so erhält man H_2S. Antimon verdrängt hierbei vollständig das Arsen der Sulfide, wenn die beiden Stoffe flüssig sind. Wasserstoff, in Ggw. von Antimonsulfid und einer Mischung von Arsen und Antimon erhitzt, bildet H_2S, dessen Verhältnis mit demjenigen des Arsens in der Mischung zunimmt. Die Versuche wurden im geschlossenen Rohre ausgeführt und das Verhältnis des partiellen Druckes des H_2S zum

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1096—1097. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 34, 410—412. — [3]) Compt. rend. 136, 812—813.

Gesamtdruck der Gasmischung wurde bei gleicher Menge Realgar und wechselnder Antimonmenge bei 620° ermittelt. Der Wert dieses Verhältnisses vermindert sich zuerst sehr rasch, in dem Maße, wie die Antimonmenge erhöht wird, nimmt dann aber langsamer ab. *Tr.*

William Foster jr. Die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel [1]). — Im Anschluß an frühere Versuche von Mc. Cay [2]) hat Vf. die Einw. von MgO auf ein Gemisch von As_2S_3 und 2 S studiert. Geschieht die Einw. in wässeriger Suspension, so entsteht eine Reihe von Verbb., deren Mengenverhältnis von Temp., Schütteln, Zeit, möglicherweise auch von H_2O abhängig ist. Bei gew. Temp. bildet sich eine kleine Menge Monosulfoxyarsensäure und eine große Menge einer S-reicheren Verb., wahrscheinlich Trisulfoxyarsensäure. Auch Disulfoxyarsensäure und Sulfarsensäure entstehen. Die vier Säuren scheinen im Gleichgewicht nebeneinander vorhanden zu sein, doch scheint die unbeständige Trisulfoxyarsensäure in die anderen Säuren dieser Reihe überzugehen. Die Menge der Monosulfoxyarsensäure nimmt mit der Temp. zu, bei 70° scheint mehr Disulfoverb. vorhanden zu sein als bei 100°. Durch diese allerdings noch nicht völlig übereinstimmenden Versuchsresultate scheint sich die Existenz einer bisher noch unbekannten Trisulfoxyarsensäure zu ergeben. *Tr.*

Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerks. Verfahren zur Abröstung von Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen [D. R.-P. Nr. 142932] [3]). — Nach Vorbereitung bzw. Einleitung der Oxydation durch Erhitzung wird Luft unter Pressung auf oder durch das erhitzte Metall geblasen und so die Abröstung bewirkt. *Op.*

Jarig Ph. van der Ploeg. Verfahren der Antimonlaugerei mit Sulfiden oder Polysulfiden des Calciums oder Magnesiums. [D. R.-P. Nr. 138198] [4]). — Die Erfindung besteht darin, daß zunächst pulverisierter, ungelöschter Kalk mit dem fein gemahlenen Antimonerz gemischt wird, oder daß der Kalk mit dem antimonhaltigen Stoff zusammen pulverisiert wird. Zu dieser Mischung wird ein Monosulfid oder Polysulfid von Calcium oder Magnesium in Verhältnissen, die sich nach dem Prozentgehalt des Erzes und der Art der Antimonverbindung richten, zugesetzt. Bei Zusatz von Wasser bilden sich dann lösliche Doppelsulfide von Antimon und Calcium oder Magnesium, wodurch alles Antimon in Lsg. geht. Die Wirkungsweise des Ätzkalkes besteht darin, daß neben der vollständigen Lsg. des Antimons aus den Erzen gleichzeitig leicht lösliche, in bezug auf den Schwefelgehalt niedrige Doppelschwefelverbindungen des Antimons mit Ca oder Mg gebildet werden, welche für die spätere Gewinnung des Antimons mittels Elektrolyse den besten Elektrolyten darstellt. *Op.*

Arthur Stephen Plews. Verfahren zur Darstellung von Antimonoxyd unmittelbar aus dem Roherz durch Sublimation. [D. R.-P. Nr. 140522] [5]). — Bei dem bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Darstellung von Antimonoxyd und Verbb. derselben unmittelbar aus dem Roherz durch Sublimation des Oxyds wurde eine oxydierende Flamme benutzt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei dieser Behand-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 59—68. — [2]) Daselbst **29**, 36. — [3]) Patentbl. **24**, 1201. — [4]) Daselbst, S. 279. — [5]) Daselbst, S. 788.

lung gewisse sauerstoffhaltige Antimonerze nicht aufgeschlossen werden können. Es werden daher nach vorliegendem Verfahren die Erze beim Erhitzen abwechselnd und nacheinander einer oxydierenden und reduzierenden Flamme unterworfen. *Op.*

Lewis A. Youtz. Studie über die quantitative Bestimmung des Antimons[1]). — Während die Verdampfungstemppp. des trockenen $AsCl_3$ bei 134°, des $SbCl_3$ bei 223° und die des $SnCl_4$ bei 114° liegen, zeigten sich dieselben, sofern die genannten Chloride in wäss. HCl verflüchtigt wurden, nicht mit obigen Angaben übereinstimmend. $SnCl_4$ destilliert allerdings in HCl nahe bei dem Sdp. des wasserfreien $SnCl_4$ über, doch beginnt $SbCl_3$ schon bei 108°, $AsCl_3$ bei 75 bis 80° überzugehen. Vf. hat die Trennung von Sb und Sn mittels der Destillationsmethode bei den Chloriden der genannten Elemente experimentell geprüft und konstatierte hierbei, daß eine praktische analytische Trennung von Sn und Sb auf diesem Wege nicht möglich ist. Ferner ergab sich, daß Sb, welches in wäss. Lsg. durch HNO_3 oder $KClO_3$ oxydiert ist, beim Kochpunkte der wäss. HCl vollständig unflüchtig ist und zwar vermutlich wegen der Bildung von Antimonsäure. Das aus metallischem Sb durch Chlor dargestellte $SbCl_5$ ist sehr flüchtig und destilliert bei niederer Temp. als $SbCl_3$. Wird $SbCl_5$ mit viel H_2O behandelt, so ist die Lsg. in ihrem Verhalten analog derjenigen, in welcher sich mittels HNO_3 oder $KClO_3$ oxydiertes Sb vorfindet. Der Mangel an Flüchtigkeit läßt sich nicht, wie dies von einigen Chemikern geschehen, auf die Bildung von Doppelchloriden mit KCl zurückführen. *Tr.*

Lewis A. Youtz. Untersuchung über die quantitative Bestimmung des Antimons. Studie über die volumetrische Methode von Herroun[2]) und Weller[3]) zur Bestimmung von Antimon[4]). — Die Arbeit umfaßt folgende Teile: 1. Oxydation der Antimonverbindungen, Einstellung der n-Lsgg. von $Na_2S_2O_3$ und Jod, sowie Prüfung der Oxydation und der Versuchsbedingungen für die Titration. 2. Prüfung der verwendeten Antimonprobe. 3. Prüfung auf Verflüchtigung oder mechanischen Verlust, elektrolytische Sb-Bestimmung. 4. Reduktion des Sb zur dreiwertigen Form, Prüfung der Reduktionsmethoden, Genauigkeit und Brauchbarkeit der oben genannten Methode. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind die folgenden. Sb wird in salzsaurer Lsg. bei Abwesenheit von Weinsäure durch HNO_3 und $KClO_3$ vollständig oxydiert. Sb wird durch Kochen mit SO_2 im offenen oder verschlossenen Gefäße vollständig reduziert, desgleichen durch SO_2 und KBr bzw. KJ in kalter salzsaurer Lsg. Die direkte Titration von Sb_2O_5-Lsgg. nach Herroun-Weller gibt sehr übereinstimmende Resultate, die unter Zugrundelegung des Atomgew. für Sb = 120,4 etwa 1 Proz. zu niedrig ausfallen. Hierbei müssen gewisse Versuchsbedingungen eingehalten werden. 0,2 bis 0,25 g Sb werden gelöst und oxydiert in HCl unter Zusatz von 1 ccm HNO_3 und kleinen Portionen $KClO_3$ in Abwesenheit von Weinsäure. Die Lsg. wird auf 50 ccm eingeengt, mit 15 bis 20 ccm HCl versetzt und auf etwa 700 ccm verdünnt. Zur kalten Lsg. gibt man

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 55—65. — [2]) Chem. News **45**, 101. — [3]) Ann. Chem. **213**, 362—369; vgl. JB. f. 1882, S. 1279. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 337—352.

3 bis 4 g JK und titriert das Jod schnell mit $Na_2S_2O_3$-Lsg., die gegen Cu, $K_2Cr_2O_7$ oder J eingestellt ist. Der Fehler von 1 Proz. ist nicht auf Massenwirkung zurückzuführen, ist bisher aber noch nicht aufgeklärt. *Tr.*

H. Nissenson und Ph. Siedler. Titrimetrische Bestimmung des Antimons in Hartblei[1]). — Vff. lösen die Legierung mit Bromsalzsäure und zwar unter Anwendung geringer Wärme. Nachdem der Bromüberschuß durch Erhitzen beseitigt ist, läßt man erkalten, fügt etwas Natriumsulfit hinzu, um die fünfwertigen Sb-Ionen in dreiwertige überzuführen, vertreibt SO_2, kocht nach Zusatz von verd. HCl nochmals auf und titriert die noch heiße Lsg. mit $^1/_{10}$ n-$K_2Cr_2O_7$-Lsg. Eine eventuelle Ausscheidung von $PbBr_2$ ist auf die Titration ohne Einfluß. Verschiedene Indikatoren wurden geprüft und Indigo (in schwefelsaurer Lsg.) als bester ermittelt. Man stellt erst eine Vorprobe an und setzt beim zweiten Versuch den Indikator erst zu, wenn beinahe der Endpunkt der Titration schon erreicht ist, da so ein Farbenumschlag am besten zu erkennen ist. Versch. Kontrollversuche lehrten, daß die genannte Methode keinerlei Fehlerquellen in sich birgt. Verunreinigungen des Hartbleis (Cu, Fe, As) haben keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Methode. *Tr.*

A. Hollard. Trennung und Bestimmung des Antimons auf elektrolytischem Wege[2]). — Bei der elektrolytischen Antimonbestimmung der NaSH-Lsg. nach Classen besteht der Übelstand, daß NaSH nicht unbeträchtliche Mengen von Cu, das sehr häufig Sb begleitet, löst, und daß dann Cu gleichzeitig mit Sb an der Kathode abgeschieden wird. Durch Zusatz von KCN läßt sich dies vermeiden. Zu diesem Zwecke gibt Vf. zu 200 ccm einer gesättigten NaSH-Lsg. (1,220 bis 1,225) noch 40 ccm einer 20 $^0/_0$ igen CNK-Lsg., in dieser Fl. löst er dann das Sb, welches als Sulfid oder Oxyd vorliegen kann. Die Elektroden werden ganz eingetaucht, der Strom ist 0,1 Amp. Wenn die Menge des Zinns 1 g nicht überschreitet, ist das Metall nicht schädlich, Kupfer schadet nicht, wenn es unter 0,05 g ist. Liegt As als Arsensäure vor, so ist es ohne nachteiligen Einfluß. Die Sulfhydratlsg. bereitet Vf., indem er Natronlauge (D. 1,3) mit einem kräftigen Strome von H_2S sättigt und nach Zufügen des gleichen Quantums NaOH (1,3) nochmals das Ganze mit einem energischen H_2S-Strome behandelt. Nach 20 Min. langem Aufkochen wird die filtrierte Lsg. auf die richtige Dichte (1,220) gebracht. Die Antimon, Zinn und Kupfer enthaltende Substanz wurde in HNO_3 gelöst, die Lsg. abgedampft, der Rückstand alkalisiert und dann mit der obigen Mischung aufgenommen. *Tr.*

Arthur Fischer. Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimons und Trennung desselben von Zinn[3]). — Um die lösende Wirkung der Polysulfide, die sich bei der Elektrolyse des Antimons aus seiner Sulfosalzlösung in Schwefelnatrium bilden, zu verhüten, setzt Vf. bis zur Entfärbung Cyankalium zu und elektrolysiert unter vorsichtigem Zulaufenlassen von Cyankaliumlösung bei 60 bis 70° mit 1 bis 1,2 Amp. und 1,5 bis 1,7 Volt. Die Elektrolyse ist nach fünf bis sechs Stunden

---

[1]) Chemikerzeit. **27**, 749—752. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 262—265. — [3]) Ber. **36**, 2348—2356.

beendigt. Die Trennung des Antimons von Zinn aus konz. Schwefelnatriumlösung nach Classen läßt sich leicht und sicher erzielen, wenn das Antimon im dreiwertigen Zustande vorliegt und soviel Natriummonosulfid zugegen ist, daß der Elektrolyt bei 50° gesättigt ist. Gibt man dann noch einige Gramm absolut reines Natronhydrat hinzu, so sind zur Elektrolyse bei 0,5 bis 0,9 Amp. und 0,8 bis 0,9 Volt drei Stunden nötig. Bei Anwendung von fünfwertigem Antimon erhält man wohl zinnfreies Antimon, jedoch zu niedrige Resultate. Durch Cyankaliumzusatz läßt sich jedoch auch hier die Trennung erzielen, wenn man bei 30° mit einer Spannung von nicht über 1,1 Volt sieben Stunden elektrolysiert. Auch hier ist NaOH nötig, um die hydrolytische Bildung von NaSH möglichst zu beschränken. *Tr.*

Fritz Ephraim. Über Doppelhaloide. — Vgl. diesen JB., S. 253. *Bdl.*

Eduard Jordis. Über Doppelsalze des Antimontrichlorids[1]). — Veranlaßt durch die Arbeit von Ephraim[2]) veröffentlicht Vf. einige Ergebnisse einer von Seidel unter seiner Leitung ausgeführten, jedoch noch nicht abgeschlossenen Untersuchung. Das Ziel dieser Arbeit ist, die Entstehungsbedingungen der Alkalidoppelsalze des Antimonchlorids genau festzulegen, andererseits zu ergründen, ob nicht Abkömmlinge bestimmter komplexer Säuren vorliegen können. Die Versuche zeigten, wie sehr die Verhältnisse von äußeren Umständen abhängig sind, und daß die Doppelsalze keineswegs immer genau der Formel, z. B. $2\,KCl\,.\,SbCl_3$, entsprechen, sondern daß zwischen $SbCl_3$ und $3\,KCl\,.\,SbCl_3$ wahrscheinlich jede denkbare Stufe dargestellt werden kann. Neben zweifelhafter Doppelsalzbildung hat man es hier auf alle Fälle noch mit isomorpher KCl-Beimischung zu tun. Solche Körper sind kristallographisch einheitlich und keine Gemenge. *Tr.*

J. M. Bemmelen. Das System ($SbCl_3$–HCl–H_2O). Unter Mitwirkung von P. A. Meerburg und U. Huber Noodt[3]). — In der historischen Einleitung dieser Arbeit werden die älteren Untersuchungen von Berzelius und Davy besprochen, hieran schließt sich die Besprechung späterer Untersuchungen. Es handelt sich hierbei um die Zusammensetzung des Algarotpulvers, Bildung und Zusammensetzung des Oxychlorürs $Sb_4O_5Cl_2$ sowie um andere Oxychlorüre, die sonst noch in der Literatur erwähnt sind, um ältere Versuche über das System ($SbCl_3$, HCl, H_2O), sowie um die von Le Chatelier gemachten Untersuchungen. Der zweite Teil der Arbeit enthält die neuen Untersuchungen. Dieselben handeln von der Tripelkurve für die Löslichkeit von $SbCl_3$ in H_2O bei versch. Temp. und die Isotherme bei 20° der Lsgg. bei Anwesenheit der festen Phasen SbOCl, $SbCl_3$ und einer neuen Phase: einer Verb. von $SbCl_3$ mit SbOCl. Vf. gibt über seine Versuche folgende Zusammenfassung. Durch Einw. von H_2O auf $SbCl_3$ entsteht nicht allein, in Abhängigkeit der Menge Wasser, $Sb_4O_5Cl_2$ und SbOCl, sondern auch eine krist. Verb. von $SbCl_3$ mit SbOCl aus Lsgg., die konz. sind als + 25 bis 30 Mol. $SbCl_3$ auf 100 Mol. H_2O. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Oxychlorüre hängt von Verd. und Temp.

[1]) Ber. 36, 2539—2544. — [2]) Daselbst, S. 1815. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 277—308.

ab, so daß die ges. Lsgg. klar sind und erst bei gew. Temp., nach einigen Wochen, Oxychlorür absetzen. Die Löslichkeit von $SbCl_3$ in H_2O nimmt zu mit der Temp., bis sie beim Smp. unendlich groß wird. Die Löslichkeit von $SbCl_3$ in verd. HCl nimmt ab, wenn $SbCl_3$ feste Phase ist, mit der Zunahme an HCl, sie nimmt dagegen zu, wenn SbOCl oder $Sb_4O_5Cl_2$ feste Phase ist. Die Isotherme des Systems [$SbCl_3$, HCl, H_2O] bei 20° besteht aus vier Zweigen mit: $Sb_4O_5Cl_2$, SbOCl, der Verb. von SbOCl mit $SbCl_3$ und $SbCl_3$ als feste Phase. Sie hat drei Quadrupelpunkte und einen Tripelpunkt. Dies wird durch eine Kurve mit einem labilen und einem stabilen Teile erläutert. *Tr.*

R. F. Weinland und C. Feige. Über Halogendoppelsalze vom fünfwertigen Antimon und eine ihnen zugrunde liegende Säure [1]). — Die Vff. haben im Anschluß an eine frühere Mitteilung die Salze der *Metachlor-* bzw. *Metabromantimonsäure* dargestellt. Die erstgenannten Doppelsalze, welche sich von der Säure $SbCl_6H$ ableiten, erhält man, wenn die salzsaure Lsg. eines Metallchlorids mit $SbCl_5$ versetzt und mit Chlor behandelt wird und dann über Schwefelsäure stehen bleibt. Beschrieben sind die Salze von Kalium, Ammonium, Rubidium, Lithium, Beryllium, Calcium und Chrom. Auch Salze der entsprechenden *Ortho-* und *Pyrochlorantimonsäure*, $SbCl_8H_3$ bzw. $SbCl_7H_2$, wurden erhalten, von ersterer das Chrom- und das Eisensalz, von letzterer das Magnesiumsalz. Ist das Metallchlorid farblos, so sind die Salze meist grünlichgelb gefärbt. Analog lassen sich aus Antimontribromid und Metallbromid, wenn man zur Lsg. derselben in HBr Brom fügt, Salze von Bromantimonsäuren gewinnen, die sämtlich schwarze Kristalle bilden von geringerer Beständigkeit als die entsprechenden Chlorderivate. Auch eine freie *Metabromantimonsäure*, $SbBr_6H + 3H_2O$, wurde erhalten. In einem Anhang zu dieser Arbeit wird ein *Vanadinantimonbromid*, $SbBr_3 . VBr_4 + 7H_2O$, beschrieben. *Tr.*

P. Pfeiffer. Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Antimonpentachlorid-Chromchlorid-Doppelsalze [2]). — Weinland und C. Feige [3]) haben Doppelsalze von $SbCl_5$ beschrieben, die sie als Salze von Meta-, Pyro- und Orthochlorantimonsäure bezeichnen. Vf. zeigt nun, daß das Chromsalz $CrCl_3 . SbCl_5 . 10H_2O$ sich nicht von der Orthochlorantimonsäure ableitet. Die genannten Autoren haben zwei Chromsalze, ein grauviolettes, $CrCl_3 . 3SbCl_5 + 13H_2O$ und ein grün gefärbtes, $CrCl_3 . SbCl_5 + 10H_2O$ beschrieben und geben dafür die Konstitutionsformeln $[SbCl_6]_3Cr + 13H_2O$ und $[SbCl_8]Cr + 10H_2O$ an, in denen die komplexen negativen Radikale $[SbCl_6]'$ und $[SbCl_8]'''$ enthalten sein müßten. Vf. hat nun Sb mittels H_2S beseitigt, erhielt hierbei verschieden gefärbte Filtrate, obgleich in beiden Filtraten doch nur Cr-, H- und Cl-Ionen vorhanden sein können. Da das Salz mit $13H_2O$ dieselbe Farbe, ein graublaues Chromchloridhydrat, das mit $10H_2O$ diejenige des grünen Chromchloridhydrats zeigt, so gibt Vf. diesen Salzen die Formeln: $[SbCl_6]_3[Cr(OH_2)_6] + 7H_2O$ (violettes Salz) und $[SbCl_6][Cr(OH_2)_4Cl_2] + 6H_2O$ (grünes Salz). Analoge Formeln stellt Vf. auch für das Fe- und das Mg-Salz auf und ist der Ansicht, daß jeden-

---

[1]) Ber. **36**, 244—260. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 349—354. — [3]) Vorstehendes Referat.

falls keine triftigen Gründe zur Aufstellung der Doppelsalztypen $[SbCl_7]M'_2$ und $[SbCl_8]M'_3$ vorliegen, sondern, daß man den größten Teil von Chlorosalzen mit fünfwertigem Antimon auf den Wernerschen Grenztypus $[SbCl_6]M'$ zurückführen kann. Zum Schluß wird noch auf die große Analogie im Aufbau des grünen Doppelsalzes $[Cr(OH_2)_4Cl_2]$ $[SbCl_6]$ und gewisser Kobaltiake und Chromiake hingewiesen. *Tr.*

J. Bougault. Über den Kermes [1]). — Trotzdem über den als Heilmittel verwandten Kermes viele Untersuchungen vorliegen, so ist doch wenig über seine Zusammensetzung bekannt und dunkel ist noch die Theorie über seine Bereitung. Vf. resumiert zunächst in seiner Arbeit kurz die Hauptpunkte der chem. Geschichte dieses Körpers dahin, daß man bisher annahm, der Kermes enthielte zum größten Anteile hydratisches Schwefelantimon, antimonige Säure oder Natriumantimonit, eine Spur Schwefelnatrium und endlich Natriumpyroantimoniat, das nach Feist die Kristalle des Kermes bildet. Nach Vf. ist nun die Ggw. von Schwefelantimon ohne allen Zweifel. Er prüft nur, ob Kermes Antimonite oder Antimoniate enthält, da die event. Spur von Na_2S ohne Bedeutung ist. Als Vf. Kermes unter versch. Bedingungen mit Weinsäure behandelte und dann die Menge des in Lsg. gegangenen Sb_2O_3 titrimetrisch feststellte, zeigte sich, daß Weinsäure eine fortschreitende Wirkung auf den Kermes ausübt. Schwefelantimon könnte in Ggw. von Weinsäure in der Wärme eine geringe Dissoziation erfahren, der entw. H_2S wird in Ggw. von Pyroantimoniat oxydiert, es setzt sich S ab, während eine entsprechende Menge Antimoniat in antimonige Säure übergeht. Als bei einem Versuche hydr. Schwefelantimon, $Na_2H_2Sb_2O_7$, Weinsäure und H_2O im geschl. Rohre acht Stunden im Wasserbade erhitzt wurden, waren 22,6 Proz. Sb_2O_3 in Lsg. gegangen, bei dreistündiger Behandlung des gleichen Gemisches in der Kälte ergab die Analyse 11,74 Proz. Sb_2O_3. Es zeigt sich also, daß Weinsäure (desgl. auch verd. HCl) einer Mischung von Schwefelantimon und $Na_2H_2Sb_2O_7$ das vorher in dieser Mischung nicht enthaltene Sb_2O_3 entziehen. Weiterhin zeigt Vf., daß auch Antimonite im Kermes nicht vorkommen, sondern, daß es sich hierbei nur um eine Mischung von Sb_2O_3, das nicht reagiert hat, und $Na_2H_2Sb_2O_7$, das von der Oxydation des Sb_2O_3 in Berührung mit Luft und Alkali stammt, handelt. *Tr.*

J. Bougault. Über den Kermes. II. Teil [2]). — Im Anschluß an frühere Mitteilungen über diesen Gegenstand zeigt Vf., daß man aus dem Kermes das Natriumpyroantimoniat isolieren kann, wenn man mit Na_2S das Schwefelantimon und Antimonoxyd löst. Es verbleibt dann als mehr oder weniger kristallinischer Rückstand, häufig etwas gelb durch Fe gefärbt. Um Schwefelantimon und Natriumpyroantimoniat zu bestimmen, kann man, wenn der Kermes nur diese beiden Bestandteile enthält, so verfahren, daß man erst die Gesamtmenge des Sb bestimmt und diese in Sulfid umrechnet. Man bestimmt dann zweitens die Menge des Schwefelantimons, zieht von obiger Gesamtmenge ab und rechnet den Rest in Pyroantimoniat um. Bei der Best. des Sb als Sulfid setzt man im geschlossenen Rohre eine gewogene Kermesmenge mit überschüssigem Pyroantimoniat und HCl um. Das Sulfid liefert

[1]) J. Pharm. Chim. [6] **18**, 509—515. — [2]) Daselbst, S. 547—553.

dann Sb_2O_3 und $3\,H_2S$. Der H_2S reduziert dann zu Sb_2O_3 eine Menge Pyroantimoniat, die $1\frac{1}{2}\,Sb_2O_3$ entspricht, so daß die Menge des von HCl gel. Sb_2O_3 $2\frac{1}{2}$mal so groß ist, als die vom Sulfid gelieferte Menge. Das in obiger Weise beschickte Rohr wird im Wasserbade erwärmt und dann in bekannter Weise Sb_2O_3 mit Jod titriert. $\frac{2}{5}\,Sb_2O_3$ gibt, in Sb_2S_3 umgerechnet, das Schwefelantimon. Vf. hat nun versch. Kermespräparate nach dieser Methode analysiert. Indem die Einzelheiten der Darstellung geändert wurden, ergaben sich Präparate mit wechselndem Gehalt an Pyroantimoniat (1,2 bis 35 Proz.). Ein nach dem Arzneibuche bereitetes Produkt enthielt: 70,20 Proz. Schwefelantimon, 17,62 Proz. Natriumpyroantimoniat und 11,50 Proz. H_2O. Zum Schluß bespricht Vf. noch die Bildungstheorie, sowie die therapeutische Wirkung des Kermes. *Tr.*

J. Bougault. Über den Kermes[1]). — Nach Vf. sind alle Beweise, die man bisher für das Vorkommen von Sb_2O_3 im Kermes erbracht hat, ungenügend, und wahrscheinlich enthält derselbe kein Sb_2O_3. Hingegen bildet Natriumpyroantimoniat einen wichtigen Bestandteil desselben. Da Weinsäure einem Gemisch von Sb_2S_3 und Natriumpyroantimoniat Sb_2O_3 entzieht, so dürften die therapeutischen Eigenschaften des Kermes von Sb_2O_3 herrühren, das sich in Berührung mit der Magensäure bildet. *Tr.*

Wismut. Vanadin. Niob.

R. H. Adie. Über Wismut[2]). — Veranlaßt durch die schwankenden Werte der Atomgewichte des Bi, sowie durch bei Analysenresultaten auftretende Differenzen, sucht Vf. die Frage zu beantworten, ob das in gewöhnlicher Weise gereinigte Bi_2O_3, sowie das hieraus bereitete Bi nicht vielleicht noch gewisse Verunreinigungen enthalten könne. Vorläufige Versuche zeigten, daß bei der Reduktion versch. Bi-Sulfate mit CNK, sowie bei der Oxydation von Bi mit HNO_3 sich eine Erhöhung des Atomgewichtes ergab, wenn wiederholt umkristallisiert wurde, sowie daß im Pt-Tiegel die Werte höher ausfielen, als im Porzellantiegel. Vf. hat bei den Hauptversuchen Bi_2O_3 in HNO_3 gelöst und die Lsg. nach dem Verdünnen mit NH_3 fraktioniert gefällt. Als die Fraktionen dann im Cl-Strom als $BiCl_3$ destilliert wurden, gaben die ersten Fraktionen farbloses Chlorid und geringen Rückstand, die letzten ein gelbes Chlorid nebst einem größeren Rückstand, der zu 75 Proz. aus SiO_2 bestand. Reduziert man unreines Bi_2O_3 mit CNK, so entsteht aus SiO_2 das Si, welches vom Bi gelöst wird und bei dem Auflösen mit Säuren dann mit in Lsg. geht. Es muß deshalb die von Schneider ermittelte Zahl (208,0) zu niedrig sein, während die von Classen auf elektrolytischem Wege gefundene Zahl (208,9) mehr der Wirklichkeit zu entsprechen scheint. SiO_2-freies Chlorid gab mit CNK reines Bi und das hieraus bereitete citronengelbe Bi_2O_3 gab nicht die Farbenänderungen des unreinen Bi_2O_3. Als Atomgewicht (bzw. $O = 16$) ergab sich bei einer vorläufigen Bestimmung 208,8. Das zu obiger Destillation verwendete Chlor war frei von Oxyden

[1]) Compt. rend. **137**, 794. — [2]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, III, 240—246; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 1309.

und wurde durch Einw. von HCl auf ein geformtes Gemisch von 5 Tln. $KMnO_4$, 3 Tln. Gips und H_2O, das sich im Kippschen App. befand. bereitet. *Tr.*

F. Louis Perrot. Wärmeleitung des kristallisierten Wismuts[1]. — Vf. hat an versch. Wismutkristallen die Leitfähigkeit für Wärme gemessen. Dieselbe ist am größten senkrecht zur Achse und im Sinne der leichtesten Spaltbarkeit. Als Mittelwert wurde 1,342 festgestellt, während Lownds den Wert 1,42 ermittelt hatte. *Tr.*

Alfred Lewis Kammerer. Die elektrolytische Wismutbestimmung und seine Trennung von anderen Metallen[2]. — Vf. kommt auf Grund von zahlreichen Versuchen zu folgender Methode, welche die günstigsten Bedingungen bietet. 0,1 bis 0,15 g Metall löst man in 1 ccm HNO_3 (1,42), 2 ccm H_2SO_4 (1,84) und 1 g K_2SO_4, und verd. die Lsg. auf 150 ccm. Man elektrolysiert 8 bis 9 Std. bei 45 bis 50° mit 0,02 Amp. und 1,8 Volt. Während der letzten Stunde läßt man die Stromstärke bis 0,15 Amp. zunehmen. Bei Drahtnetzelektroden nimmt man 0,04 Amp. Die Temp. hat großen Einfluß auf die Abscheidung des Niederschlages. In der Kälte läßt sich Bi nicht in kompakter Form abscheiden, während bei 70° der Elektrolyt lösend wirkt und eine völlige Bi-Abscheidung ausschließt. Die Elektrolyse geschieht am besten in einer Pt-Schale, die, auf einer Asbestplatte stehend, mit einer Bunsenflamme erwärmt wird. Die Flüssigkeitsmenge muß während der Elektrolyse konstant bleiben, was man durch Bedecken der Schale erreichen kann. Bi läßt sich von Zn in schwefelsaurer Lsg. trennen. Die Bedingungen sind ziemlich die gleichen wie bei der obigen Bi-Bestimmung, die Temp. des Elektrolyten ist 50°. Analog läßt sich Bi von Cd trennen; ferner Bi von Cr, Ni, Co und Mn. Bei Verwendung von Cr als Chromsäure wird ein Teil des Cr zu CrO_3 oxydiert, bei Ggw. von Mn entsteht $HMnO_4$, allmählich verliert sich jedoch die Färbung desselben und an der Anode scheidet sich hydratisches Manganoxyd, frei von Bi, ab. Auch die Trennung des Bi von Uran läßt sich bei 45° bewerkstelligen. Bi von Fe zu trennen ist schwierig, besonders wenn neben Fe noch Cr in der Lsg. enthalten ist. In solchem Falle vermag selbst ein Strom von 0,1 Amp. kein Bi abzuscheiden. Am besten gelingt noch die Trennung des Bi vom Fe, wenn man eine Bi-Lsg., die 0,15 g Bi, 1 ccm HNO_3, 2 ccm H_2SO_4 (1,84) und 0,5 g K_2SO_4 neben Ferro- oder Ferrisalz enthält, bei einer Verdünnung auf 150 ccm bei 45° mit 0,03 Amp. bei Ferrosalz, und 0,05 Amp. bei Ferrisalz und 2 Volt elektrolysiert. In 8 Std. ist die Abscheidung von Fe-freiem Bi erfolgt. *Tr.*

Hermann S. Riederer. Die volumetrische Wismutbestimmung als Molybdat und seine Trennung vom Kupfer[3]. — Vf. hat zunächst die Oxalatmethode von Warwick und Kyle auf ihre Brauchbarkeit geprüft, hält sie aber für unzureichend. Er beschreibt daher die folgende Molybdatmethode. Fügt man Ammoniummolybdatlsg., die HNO_3 enthält, zu einer salpeters. Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ und fügt soviel NH_3 hinzu, daß die Lsg. nicht alkalisch wird, so wird Bi als feinflockiges Molybdat gefällt. Nach dem Waschen mit 3%iger $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. löst man den

---

[1]) Compt. rend. **136**, 1246—1248. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 83—98. — [3]) Daselbst, S. 907—919.

Niederschlag in H_2SO_4, reduziert das Molybdän im Jonesschen Reduktor und oxydiert dann mit $KMnO_4$, wie bei der Phosphormethode, zurück. Die Farbe des Molybdänniederschlages ist rein weiß. Zuweilen, wenn die Bedingungen nicht genau befolgt werden, resultiert eine gelbe Verb., die niedere Resultate als die weiße Verb. ergab. Sollte das gelbe Molybdat gebildet sein, so läßt es sich in die weiße Verb. überführen, indem man mit NH_3 alkalisch macht, dann in HNO_3 löst und die klare Lsg. von neuem behandelt. Es ist hierbei nicht immer nötig, mehr Ammoniummolybdat zuzufügen. Das genannte Molybdat scheint ein *Wismutammoniummolybdat* von der Formel $Bi(NH_4)(MoO_4)_2$ zu sein. Um Bi von Cu zu trennen, fällt Vf. das Bi durch H_2S aus einer Lsg., die wie folgt behandelt wird. Zur sauren Lsg. gibt man Weinsäure, macht mit KOH alkalisch, fügt einen geringen Überschuß von KCN hinzu und fällt mit H_2S, wodurch Cu in Lsg. bleibt. Kleine Mengen Bi können rasch und leicht von großen Cu-Mengen auf diesem Wege getrennt werden. Vf. hat das Molybdatverfahren auch bei Wismuterzen angewandt. *Tr.*

E. Rupp. Über die titrimetrische Verwertbarkeit der Superoxydfällungen von Blei, Wismut und Mangan [1]). — Vf. weist auf Grund der von G. Schaumann ausgeführten Untersuchungen darauf hin, daß die bei genannten Metallen mittels geeigneter Oxydationsagenzien darstellbaren Peroxydhydrate meist keine einheitlich zusammengesetzten Fällungen geben und sich infolgedessen nicht zu titrimetrischen Bestimmungen eignen. So zeigte sich beispielsweise, daß der mittels alkal. H_2O_2-Lsg. bei Bi erhaltene Bi-Niederschlag aus JK und HCl kein J frei macht und nur aus BiOOH besteht. Bei Pb und Mn wirkt zwar H_2O_2, wie aus den Tritrationsmess. ersichtlich, erst oxydierend, doch scheint sich dann der umgekehrte Prozeß anzuschließen ($MeO_2 + H_2O_2 = MeO + H_2O + O_2$). Als bei Bi andere Oxydationsmittel (ClONa, alkal. Br-Lsg., Br in essigs. Lsg. und Kaliumpersulfat in alkal. Lsg.) zur Anwendung kamen, zeigten auch hier die Fällungen keine Konstanz. Pb gab mit Br in essigs. Lsg. Jodwerte, die für $9PbO_2 . PbO$ sprechen dürften. Mit Kaliumpersulfat in alkal. Lsg. erhält man bei Mn Niederschläge, die 94,9 bis 96 Proz. MnO_2 entsprechen. *Tr.*

Paul Planès. Colorimetrische Wismutbestimmung [2]). — Vf. hat gefunden, daß, wenn man eine Wismutlsg. bei Ggw. von Glycerin mit JK behandelt, man keine Fällung von BiJ_3 erhält, sondern nur eine orangegelbe Färbung. Gleichfalls wird die Fällung von BiJ_3 verhindert, wenn man Wismutlsg. zu einer JK-Lsg. bei Ggw. von Glycerin bei 30° fügt. Glycerin verhindert einerseits die Fällung von BiJ_3 und hebt andererseits die Dissoziation der Bi-Salze bei der Verdünnung mit H_2O auf, so daß man sehr schwach saure Lsgg. von Bi-Salzen verwenden kann. Die orangegelbe Färbung ist von der Jodkalium-, bzw. Wismutmenge abhängig. Vf. benutzt eine stark glycerinhaltige $^1/_{100}$ n-Wismutlsg. und eine stark glycerinhaltige $^5/_{100}$ n-Jodkaliumlsg. 1 g Bi, das von seinen Beimengungen (Ag, Cu u. s. w.) befreit ist, wird in einer Mischung von 3 ccm officin. HNO_3 und 2,8 ccm H_2O gelöst und die Lsg. mit Glycerin von 30° auf 100 ccm aufgefüllt. Die Jodkaliumlsg. wird be-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 732—735. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **18**, 386—389.

reitet, indem man 5 g JK in 5 ccm H_2O löst und mit obigem Glycerin auf 100 ccm die Lsg. auffüllt. Um z. B. im Wismutsubnitrat den Bi-Gehalt festzustellen, löst man 0,15 g in HNO_3 und H_2O, fügt 10 ccm Glycerin, 10 ccm JK-Lsg. hinzu, füllt auf 50 ccm auf und vergleicht dann, wie es bei colorimetrischen Bestimmungen üblich ist, mit einer Bi-Lsg. von bekanntem Gehalt, die gleichfalls mit JK-Lsg. versetzt und dann auf 50 ccm aufgefüllt ist. *Tr.*

H. Pélabon. Über die Schmelzbarkeit der Mischungen von Schwefel und Wismut[1]). — Erhitzt man eine solche Mischung allmählich, so schmilzt zuerst bei 114° der S, hierauf gegen 255° das Bi, bei 320° schließlich vereinigen sich die beiden übereinander gelagerten Fll. unter so starker Wärmeentw., daß ein Teil von S entweicht. Erhitzt man 1 At. Bi mit mehr als $1^1/_4$ At. S im geschlossenen Rohre, so bleibt immer, welche Temp. man auch einhält, ein Teil des S ungebunden. Kommt auf 1 At. Bi weniger als $1^1/_4$ At. S, so verschwindet bei genügend hoher Temp. aller S und nach dem Erkalten erstarrt die Fl., ohne S auszuscheiden. Vf. hat nun das Festwerden dieser Fll. studiert, indem er wechselnde Mengen von S und Bi anwandte. Mischungen mit wenig S haben im allgemeinen zwei Erstarrungspunkte. Der Punkt der beendigten Erstarrung liegt nahe beim Smp. des Bi (etwa 260°), der Punkt der beginnenden Erstarrung ändert sich mit der Zusammensetzung der fl. Mischung, erhebt sich sehr rasch und sehr regelmäßig, wenn das Verhältnis des S wächst. Bei einem Gemisch von 1 At. Bi und $^1/_{16}$ At. S liegt dieser Punkt bei etwa 435°. Vf. hat diese Vorgänge graphisch dargestellt. Es ergab sich, daß BiS und Bi, wenn sie geschmolzen sind, sich zu homogenen Fll. mischen können, deren Erstarrungspunkte zwischen 255 und 685° liegen. *Tr.*

O. Hauser und L. Vanino. Über das Wismutchloridpyridin[2]). — Da Montemartini an der Existenz der von den Vff. dargestellten Verb. $2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N$ gezweifelt hat, haben die Vff. dieselbe nochmals dargestellt und fanden durch diese Versuche ihre früheren Angaben bestätigt. Die Verb. wurde durch Zusatz von C_5H_5N zu einer Lsg. von $BiCl_3$ in Aceton bereitet. Außer der oben genannten Verb. wurden auch die entspr. Chlorhydrate, bzw. Bromhydrate, $2\,BiCl_3 . 3\,C_5H_5N . HCl$ bzw. $2\,BiBr_3 . 3\,C_5H_5N . HBr$, dargestellt und analysiert. *Tr.*

W. Herz. Über Wismutoxychlorid und -bromid[3]). — Vf. hat gefunden, daß die Angabe, Wismutoxychlorid (BiOCl) sei kristallwasserhaltig und gebe sein W. erst bei 100° ab, sich nicht bestätigt, sondern daß man aus $BiCl_3$ und H_2O einen weißen Niederschlag erhält, der sich nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator wasserfrei erwies. Beim Erhitzen färbt sich BiOCl gelb bzw. braun und verliert beim Erkalten zum Teil diese Färbung wieder. Es scheint sich hierbei ein physikalischer Vorgang neben einem chemischen abzuspielen. Die auch nach dem Erkalten gelb bleibende Substanz, die von der weißen mechanisch getrennt wurde, zeigt geringeren Cl-Gehalt als das ursprüngliche Oxychlorid. Erhitzen scheint überhaupt eine Strukturveränderung beim BiOCl zu bedingen, sowie geringe Sublimation; auch ist das Oxychlorid lichtempfindlich.

---

[1]) Compt. rend. **137**, 648—650. — [2]) Ber. **36**, 3682—3684. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 346—348.

Wismutoxybromid, $BiOBr$, aus $BiBr_3$ und H_2O bereitet, bildet ein weißes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche und zeigt der Hitze und dem Licht gegenüber ein ähnliches Verhalten wie $BiOCl$. *Tr.*

W. Guertler. Über Wismutoxyd[1]). — Wird Bi_2O_3, das man durch Glühen von Nitrat erhält, geschmolzen, so erglüht beim Abkühlen die Masse. Das vollständig kristallisierte Bi_2O_3 erscheint dann bei Tageslicht vorübergehend dunkelrot, im Dunkeln hellrot. Die Erscheinung beginnt an der Peripherie und verbreitet sich mit einer Geschwindigkeit, die von der Menge des Bi_2O_3 abhängig ist. Vf. hat nun mittels Thermoelementes den Smp. und die Temp. des Umwandlungspunktes bestimmt, sowie die Abkühlungskurven konstruiert. Bei 704° liegt der Umwandlungspunkt der einen Modifikation (I) in die andere (II). Diese Bestimmungen wurden durch Aufnahme der Erhitzungskurven kontrolliert. Selbst bei Temp. von 900° und höher sind in dem geschmolz. Bi_2O_3 kleine Partikelchen wahrzunehmen. Bei der Umwandlung von I in II durchliefen dicht hintereinander zwei Glutwellen das krist. Bi_2O_3. Im Porzellantiegel kristallisierte die Schmelze in langen, hellgelben, nadelförmigen Kristallen (Mod. III), deren Smp. zuerst 860° betrug, beim längeren Schmelzen aber nach einer Viertelstunde auf 815° sank. Die Kristallart III hat keinen Umwandlungspunkt, sie ist stabiler als II. Die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen in Säuren ist verschieden. D für II = 8,20 + 0,1, für III = 8,55 + 0,05. *Tr.*

Otto Hauser. Über die Wismutalkalithiosulfate[2]). — Von Carnot[3]) ist seinerzeit aus einer mit $Na_2S_2O_3$ versetzten Lsg. von $BiCl_3$ durch Zugabe von Alkohol und KCl ein gelber Niederschlag erhalten worden, für den der genannte Autor die Formel $Bi_2(S_2O_3)_3 . 3K_2S_2O_3 2H_2O$ annahm, ohne jedoch hierfür analytische Belege zu geben. Vf. hat die Angaben Carnots geprüft, er fand sie bestätigt und zeigt nun, daß diese gelbe Substanz einer interessanten Gruppe von Bi-Verbb. angehört, in denen Vf. das komplexe Anion $Bi(S_2O_3)_3$ III annimmt. Für diese Salze ist charakteristisch, daß ihre Lsgg. auch bei weitgehendem Zusatz von H_2O klar bleiben und daß Alkalien sowie selbst Anilin aus ihren Lsgg. $BiOOH$ abscheiden. Die wäss. Lsgg. zersetzen sich bereits nach kurzem Stehen unter Abscheidung von Bi_2S_3. Dargestellt und näher untersucht sind die folgenden Verbb.: *Wismutnatriumthiosulfat*, $Bi(S_2O_3)_3Na_3$, wird durch Alkoholzusatz oder Abkühlen einer mit $Na_2S_2O_3$ versetzten Bi-Lsg. erhalten, orangegelbe Kristalle. *Wismutthiosulfatkalium*, $Bi(S_2O_3)_3K_3 + {}^1/_2 H_2O$. Gelbe, prismatische Nadeln, existiert auch wasserfrei. Rubidium bildet zwei Salze. *Gelbes Wismutrubidiumthiosulfat*, $Bi(S_2O_3)_3 Rb_3 + {}^1/_2H_2O$. Feines, gelbes Kristallpulver. *Braunes Wismutrubidiumthiosulfat*, $Bi(S_2O_3)_3Rb_3 + H_2O$. Zu beiden Rb-Salzen gehören zwei gleichgefärbte wasserfreie Verbb. *Wismutcäsiumthiosulfat*, $Bi(S_2O_3)_3Cs_3$. Gelbes Kristallpulver. *Wismutbaryumthiosulfat*, $[Bi(S_2O_3)_3]_2Ba_3$. Gelbe Partikelchen. Sb_2O_3 vermag keine analogen Thiosulfatverbb. zu bilden. *Tr.*

A. de Schulten. Herstellung von kristallisierten Wismutsalzen, II. Teil[4]). — Ein *basisches Wismutnitrat*, $5Bi_2O_3 . 5N_2O_5 + 9H_2O$, er-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 222—224. — [2]) Daselbst **35**, 1—10. — [3]) Compt. rend **83**, 338; vgl. JB. f. 1876, S. 266. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 720—724.

hielt Vf., indem er 50 g $Bi(NO_3)_3 + 5 H_2O$ in 50 ccm HNO_3 (1, 2) löste, unter Rühren 3 Liter H_2O zufügte und nach 12 Stunden die Kristalle sammelte. Perlmutterglänzende, dünne Tafeln mit hexagonalen Konturen. $D_{15} = 4,928$. Die Kristalle lösen sich in H_2O und scheidet die Lsg. das *Salz*, $5 Bi_2O_3 . 4 N_2O_5 + 8 H_2O$, ab. Letzteres erhält man auch aus der Mutterlauge des ersten Salzes beim Verdünnen mit H_2O. Von H_2O, sowie beim Stehen an der Luft oder über H_2SO_4 wird das zweite Salz nicht verändert. Es bildet rechtwinklige, durchsichtige Kristalle (monoklin). $D_{15} = 5,290$. *Phosphate und Arseniate des Wismuts.* Ein krist. Salz von der Formel $BiPO_4$ entsteht, wenn man in einem großen Ballon 15 g $[Bi(NO_3)_3 + 5 H_2O]$ und 7 g $(Na_2HPO_4 + 12 H_2O)$ in konz. HNO_3 und wenig H_2O löst, die Lsg. im Wasserbade erhitzt und sehr langsam dann H_2O tropfenweise zugibt. Glänzende, kleine, monokline Prismen. $D_{15} = 6,323$. Ein Salz $BiAsO_4$ entsteht analog dem Phosphat unter Verwendung von Dinatriumarseniat oder Arsensäure. Monokline Prismen. $D_{15} = 7,142$. *Tr.*

G. Urbain und H. Lacombe. Über eine Reihe von Wismutverbindungen[1]). — Vf. beschreibt eine Klasse von Nitraten von der allgemeinen Formel $3 M_{II}(NO_3)_2 . 2 Bi(NO_3)_3 . 24 H_2O$, in der M_{II} die Elemente Mg, Zn, Ni, Co oder Mn bedeuten kann. Diese Nitrate gehören zu demselben Typus wie die Doppelnitrate der seltenen Erden mit den Nitraten der Mg-Reihe. Sie sind mit diesen isomorph. Man erhält sie, wenn man in der Wärme in möglicht wenig HNO_3 (1, 3) die entsprechenden Nitrate mit der theoretischen Menge $Bi(NO_3)_3$ löst und während des Abkühlens die Kristallisation durch Einimpfen mittels des Doppelsalzes von Didymmagnesiumnitrat hervorruft. Die so bereiteten Salze sind mehr oder weniger zerfließlich, verwittern an der Luft und werden durch H_2O wie alle Bi-Salze zersetzt. $3 Mg(NO_3)_2 . 2 Bi(NO_3)_3 . 24 H_2O$. Farbloses Salz, Smp. 71°, $D_{16} = 2,32$; $3 Zn(NO_3)_2 . 2 Bi(NO_3)_3 . 24 H_2O$. Farbloses Salz. Beginnt bei 67,5° zu schmelzen, zersetzt sich aber dann. $D_{16} = 2,75$; $3 Ni(NO_3)_2 . 2 Bi(NO_3)_3 . 24 H_2O$. Grünes Salz, Smp. 69°; $D_{16} = 2,51$; $3 Co(NO_3)_2 . 2 Bi(NO_3)_3 . 24 H_2O$. Rotes Salz, Smp. 68°, $D_{16} = 2,48$; $3 Mn(NO_3)_2 . 2 Bi(NO_3)_3 . 24 H_2O$. Hellrosa gef. Salz, unbeständig, Smp. 43—44°, $D_{16} = 2,42$. *Tr.*

F. B. Allan. Die basischen Oxalate des Wismuts[2]). — Von Souchay und Lensson[3]) wird ein neutrales Oxalat, $Bi_2O_3 . C_2O_3 . 7\frac{1}{2} H_2O$, beschrieben, dem Muir die Formel $Bi_2O_3 . 3 C_2O_3 . 6 H_2O$ gibt. Vf. konnte nun dieses Salz nicht frei von bas. Salz gewinnen, obgleich er es mehrere Tage mit konz. Oxalsäurelsg. rührte. Durch Kochen des neutralen Oxalates mit H_2O erhielten die zuerst genannten Autoren das bas. Salz $Bi_2O_3 . 2 C_2O_3 . H_2O$, während Muir einem solchen Salze die Formel $Bi_2O_3 . 2 C_2O_3$ erteilt. Vf. hat das neutrale, mit wenig bas. Salz vermischte Oxalat mit W. bzw. Oxalsäurelsg. in einem App. gerührt und die Zus. des festen Inhalts wurde durch die Analyse der flüss. Phase bestimmt. Bei 50° ist das Salz im Gleichgew. mit Oxalsäurelsg. bis zu 0,085 n, bei 75° bis wenigstens zu 0,135 n. Miller und Kenrick haben gezeigt, daß die Zahl der möglichen Phasen nicht verändert wird, wenn ein

[1]) Compt. rend. **137**, 568—569. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 722—727. — [3]) Ann. Chem. **105**, 245.

neuer Bestandteil zu der flüss. Phase hinzugefügt wird, vorausgesetzt, daß dieser nicht in die feste Phase übergeht. Diese Bedingung tritt ein, wenn man mit verd. NH_3 des $Bi_2O_3 . 2C_2O_3 . H_2O$ rührt; ein divariantes System enthält dann nur eine feste Phase. Es wurde bei den Versuchen NH_3 verschiedener Stärke angewandt. Nach zweitägigem Rühren konnte mit NH_3 von versch. Gehalt ein *basisches Wismutoxalat*, $3 Bi_2O_3 . 2 C_2O_3$, erhalten werden. Höhere basische Oxalate konnten weder mit stärkerem NH_3, noch mit KOH bereitet werden. Um die feste Phase im Gleichgew. mit einer größeren NH_3-Konz. zu ermöglichen, ist Zusatz eines Ammonsalzes nötig, wodurch der Betrag der Ionisation herabgedrückt wird. Ammoniumoxalat eignet sich hierzu am besten. Als neutrales Bi-Oxalat mit Lsgg. von Ka- und NH_4-Oxalat gerührt wurde, war die Rk. gering und es war schwierig, Gleichgew. zu erhalten. Es schienen Doppelsalze zu entstehen. *Tr.*

F. B. Allan und J. S. De Lury. Ein neues Doppeloxalat von Wismut und Kalium[1]). — Kocht man Wismutoxalat mit einer 20%igen Kaliumoxalatlsg., filtriert die heiße Lsg. und kühlt dann ab, so setzen sich kleine, weiße Kristalle eines *Kaliumwismutoxalates* von der Formel $Bi_2(C_2O_4)_3K_2C_2O_4 + 9^1/_2 H_2O$ ab. 21- und 23%ige Lsg. von Kaliumoxalat liefern dasselbe Doppelsalz. Kocht man Wismutoxalatlsg. mit einer Kaliumoxalatlsg., die bei Zimmertemp. gesättigt ist, so enthält der bei 50° abgeschiedene Niederschlag 36,1 Proz. C_2O_4, während der Niederschlag, der beim Kühlen derselben Lsg. von 50° auf Zimmertemp. entsteht, 51,9 Proz. C_2O_4 enthält. Souchay und Lensson[2]) beschreiben Doppeloxalate mit 41,9 bzw. 49 Proz. C_2O_4. Demnach scheinen die Fällungen aus den gesättigteren Lsgg. Mischungen des erwähnten Doppelsalzes mit Kaliumoxalat zu sein. *Tr.*

F. B. Allan und T. A. Phillips. Ein neues Doppeloxalat von Wismut und Ammonium[3]). — Vf. haben die Angaben von Souchay und Lensson[4]) bezüglich der Darstellung eines Doppelsalzes $Bi_2(C_2O_4)_3$ $9(NH_4)_2 . C_2O_4 . 24 H_2O$ kontrolliert. Sie kochten zu diesem Zwecke eine 4%ige Ammoniumoxalatlsg. mit Wismutoxalat eine halbe Stunde am Rückflußkühler und filtrierten dann heiß. Beim Abkühlen setzten sich dann kleine, weiße Kristalle von der Formel $Bi_2(C_2O_4)_3(NH_4)_2C_2O_4 + 8 H_2O$ ab. Wismutoxalat ist nur wenig in Ammoniumoxalat löslich, so daß große Mengen Lsg. zur Bildung dieses Doppelsalzes nötig sind. Dieselbe Verb. entstand auch, wenn eine bei 25° gesättigte Ammonoxalatlsg. benutzt wurde und der beim Abkühlen auf 50° erhaltene Niederschlag gesammelt wird. Kühlt man auf Zimmertemp. ab, so entsteht ein Gemisch von zwei Kristallarten, scheinbar ein Gemisch von obigem Doppelsalz mit Ammonoxalat. Es scheint das von obigen Autoren beschriebene Salz eine ähnliche Mischung darzustellen. *Tr.*

Gustave Gin. Die elektrolytische Bereitung von Vanadium und seinen Legierungen[5]). — Das Prinzip des Prozesses beruht auf der großen Leitfähigkeit des Vanadtrioxydes und der Leichtigkeit, mit der

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 728—729. — [2]) Ann. Chem. 105, 245; vgl. JB. f. 1858, S. 243. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 729—730. — [4]) Ann. Chem. 105, 245; vgl. JB. f. 1858, S. 293. — [5]) Chem. News 88, 38; Zeitschr. Elektrochem. 9, 831—832.

sich Vanadtrifluorid bildet, wenn man das Trioxyd in Ggw. von Kohle mit F behandelt. $6\,F + V_2O_3 + 3\,C = 2\,VF_3 + 3\,CO$. Trioxyd wird durch Calcinierung von V_2O_5 mit Kohle bereitet. V_2O_3 mischt man dann mit Retortenkohle und Harz und verarbeitet schließlich die in einer Mühle verarbeitete Masse unter hydraul. Druck zu prismat. oder cylindr. Stäben. Diese Stäbe dienen als Anode, die Kathode bildet ein Stahlblock. Elektrolysiert man nun Eisenfluorid in geschmolzenem CaF_2, indem man als Anode die genannten Stäbe aus $V_2O_3 + C$ und als Kathode ein Bad von metallischem Fe anwendet, so wird Eisenfluorid durch den Strom zersetzt, das F greift dann V_2O_3 an, das seinen O an C abgibt, während VF_3 entsteht. VF_3 geht in CaF_2-Lsg. und zerfällt nun wie folgt. $2\,VF_3 = 2\,V + 6\,F$. Das in Freiheit gesetzte V verbindet sich mit dem metall. Fe der Kathode, während an der Anode eine neue Menge VF_3 entsteht. Das Eisenfluorid bezweckt nur die Elektrolyse in Gang zu bringen. Da jedoch ein Teil F als CF_4 verloren geht, so muß dieser Verlust von Eisenfluorid von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Das Eisen, welches das Bad bildet, wird in kleinen Mengen zugesetzt. Auch andere Metalle, wie Cu, Al, Mn, lassen sich an Stelle von Fe verwenden, man erhält dann entsprechende Legierungen. *Tr.*

C. A. Mitchell. Notizen über einige Vanadiumreaktionen[1]). — Nach Berzelius soll Ammoniumvanadat mit Gallusgerbsäure eine dunkle l. Verb. geben, die in dem Rufe einer ausgezeichneten Dauertinte steht. Da Appelbaum an dieser Dauerhaftigkeit der Tinte zweifelt, so hat Vf. eigene Verss. ausgeführt und kann sich in der Hauptsache den Beobachtungen Appelbaums anschließen, wenngleich auch die Tinte nach seiner Erfahrung eine etwas größere Beständigkeit besitzt, als der oben genannte Autor angibt. Für Ammoniumvanadat gilt dasselbe Gesetz, das Schluttig und Neumann für Eisensalze aufgestellt haben, daß eine Tinte mit solchen Substanzen entsteht, die drei benachbarte (OH)-Gruppen enthalten. Man erhält mit Gallussäure, Campecheholzextrakt und Hämatoxylin schwarze, allerdings nicht verwertbare Tinten. Vf. hat ferner die reduzierende Wirkung von organischen Säuren auf Ammoniummetavanadat studiert. Obgleich alle Säuren, die bei dieser Prüfung Berücksichtigung fanden, eine citronengelbe Färbung, wahrscheinlich infolge der Bildung von HVO_3, gaben, so zeigen doch nur wenige besondere reduz. Eigenschaften, am stärksten äußern sich diese bei Oxalsäure, die erst eine gelbe, beim Erwärmen eine blaue Färbung gibt. Ist die Lsg. konz. genug, so scheiden sich blaue Kristalle von einem Oxalat von V_2O_4 ab. Weinsäure und Malonsäure wirken ähnlich. Oxydiert man eine Ammoniummetavanadatlsg. erst mit einer salzsauren H_2O_2-Lsg. und gibt dann Oxalsäure hinzu, oder oxydiert man das obige blaue Oxalat mit H_2O_2, so entsteht eine rubinrote Färbung, die von einer Verb. von V_2O_5 herrührt. Sind anorgan. Reduktionsmittel, z. B. SO_2, abwesend, so läßt sich diese Rk. zum Nachweis von Oxalsäure verwenden, da andere Säuren, wie Weinsäure, Malonsäure und Citronensäure nur sehr schwache Rötung geben. Diese Rk. läßt sich auch zur Unterscheidung von Chromaten und Vanadaten verwerten. Fügt man H_2O_2 vorsichtig zu einer Kaliumchromatlsg. und gibt dann Oxalsäure hinzu,

[1]) Analyst 28, 146—148.

so entwickelt sich O und eine vorübergehende blaue Färbung schlägt in grün und schließlich in violett oder blaßchromgrün um. *Tr.*

Paul Nicolardot. Über die Bestimmung des Vanadiums in Legierungen[1]). — Legierungen, die leicht durch HCl angegriffen werden, löst man in HCl (1,17), die mit dem fünffachen Gewichte H_2O verdünnt ist oder mittels Kupferchloridchlorkalium. Auf 1 g Substanz nimmt man 5 ccm Säure oder 5 g Salz, Lösungszeit zwei bis drei Stunden. Das zurückbleibende Vanadium wäscht man gut nach, trocknet es, glüht, vertreibt SiO_2 durch HF und erhitzt bei 350° bis zum konstanten Gewichte, ohne jedoch die Temperatur höher steigen zu lassen, da sonst die Vanadinsäure O verlieren könnte. Um festzustellen, ob die Vanadinsäure eisenfrei ist, löst man in verd. H_2SO_4 und prüft mit H_2S und NH_3 auf Fe. Ist die Menge des FeS zu groß, so kann man es entweder rasch filtrieren und hierauf mit HNO_3 oxydieren und glühen oder man wägt die Vanadinsäure von neuem, indem man das Ammoniumsulfovanadat eindunstet und dann bei 350° bis zum konst. Gew. erhitzt. Bei Legierungen, die von HCl nicht leicht angegriffen werden, löst man in HNO_3, beseitigt Cu durch Elektrolyse in salpetersaurer Lsg., dunstet die Lsg. dann zur Trockne, löst mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4, leitet H_2S ein und fällt nach weiterem Zusatz von NH_3 und gleichzeitigem Einleiten von H_2S das Fe und Al. Alsdann wird rasch filtriert und das Sulfovanadat wie oben weiter behandelt. Man wägt dann die Vanadinsäure. *Tr.*

Em. Campagne. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Vanadins und deren Anwendung auf metallurgische Produkte[2]). — Dieser neuen Methode ist zunächst eine vergleichende Prüfung derjenigen Verfahren, die bisher zur Vanadinbestimmung dienten, vorausgeschickt. Das neue Verfahren besteht darin, die Vanadinsäure durch wiederholtes Eindampfen mit HCl (1,17) auf dem Wasserbade zu reduzieren und nach Vertreiben der Salzsäure mittels Schwefelsäure in schwefelsaurer Lsg. bei 60° mit Permanganat das Vanadin zu bestimmen. Die angewandte Substanzmenge entspreche im Maximum 0,1 met. V. Neben einer genauen Beschreibung der Methode, deren einzelne Phasen durch Gleichungen erklärt werden, enthält die Arbeit Angaben für die Bestimmung des Vanadins in Stahlen, Vanadinlegierungen und vanadinhaltigen Eisenerzen. Bei der Vanadinbestimmung in Stahlen und Eisenerzen wird das in Lsg. enthaltene $FeCl_3$ durch Ausschütteln mit Äther beseitigt. *Tr.*

Em. Campagne. Über die Bestimmung von Vanadium in metallurgischen Produkten[3]). — Vf. verwertet bei seiner Methode folgende Punkte. 1. Daß mit HCl gesättigter Ä. $FeCl_3$ löst, während die Oxychloride vom Vanadium ungelöst bleiben, 2., daß $VOCl_3$ durch längeres Kochen mit HCl zu $VOCl_2$ reduziert wird, während $FeCl_3$ hierbei nicht verändert wird. Wandelt man die Chloride in Sulfate um, so erhält man blaues Divanadylsulfat, $V_2O_2(SO_4)_2$ und $Fe_2(SO_4)_3$ und ersteres läßt sich mit $KMnO_4$ titrieren, indem es durch Permanganat in $V_2O_2(SO_4)_3$ übergeführt wird. $V_2O_5 + 6\,HCl = 2\,VOCl_2 + 3\,H_2O + Cl_2$; $2\,VOCl_2 + 2\,H_2SO_4 = V_2O_2(SO_4)_2 + 4\,HCl$; $5[V_2O_2(SO_4)_2] + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5[V_2O_2(SO_4)_3] + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$. Um im

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 731—734; Compt. rend. **136**, 1548—1551. — [2]) Ber. **36**, 3164—3176. — [3]) Compt. rend. **137**, 570—571.

Stahl Vanadium zu bestimmen, löst man denselben in HNO_3 (1,2), dampft die Lsg. ein, erhitzt stark, um die Nitrate in Oxyde überzuführen, löst letztere in konz. HCl und extrahiert mittels eines besonderen App. mit Ä. das $FeCl_3$. Die wäss. Lsg., welche neben V noch Mn, Ni, Cu, Cr u. s. w. enthalten kann, wird zunächst von Ä. befreit, und nach erneutem Zusatz von HCl zur Trockne verdampft. Um hierdurch die vollständige Umwandlung von $VOCl_3$ in $VOCl_2$ zu erreichen, ist ein großer HCl-Überschuß nötig, sowie eine mehrmalige Widerholung dieses Prozesses. Nach Zusatz von H_2SO_4 erhitzt man dann bis zum Auftreten der H_2SO_4-Dämpfe, nimmt nach dem Erkalten mit heißem H_2O auf, filtriert SiO_2 ab und titriert mit $KMnO_4$ bei 60°. Die $KMnO_4$-Lsg. wird auf eine Natriumvanadatlsg. von bekanntem Gehalt eingestellt. Bei Kupfervanadium löst man das Metall in HNO_3, entfernt Cu elektrolytisch, dampft dann die rückständige Fl. zur Trockne, um V und Fe als Oxyde zu erhalten, die man in obiger Weise weiterbehandelt. *Tr.*

M. P. Truchot. Vanadiumbestimmung (durch Elektrolyse und Gewichtsanalyse[1]). — Vf. fand, daß aus schwach ammoniakalischer Natriumvanadatlsg. in der Hitze Vanadium als Hydroxyd oder als ein Gemisch versch. Hydroxyde sich abscheidet, das man dann durch Glühen in V_2O_5 überführt. Zur Analyse schmilzt man Vanadinsäure oder das V-haltige Material mit Na_2CO_3, löst die Schmelze mit H_2O, säuert schwach mit H_2SO_4 an, treibt durch Kochen die CO_2 aus, setzt dann NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. hinzu und elektrolysiert die auf 80 bis 85° erwärmte Fl. mit 2 bis 2,5 Volt und 0,3 Amp. acht bis zehn Stunden lang. Der an der Kathode sich absetzende irisierend gelbbraune Niederschlag wird geglüht und gewogen. An der Luft zieht der Niederschlag leicht Feuchtigkeit an. NH_3-Überschuß sowie HCl-Ggw. wirken schädlich. Die abgeschiedene Vanadiummenge ist nur eine geringe, sie beträgt in der oben genannten Zeit 0,012 bis 0,05 g V_2O_5. Auch zum quantitativen Nachweis hat Vf. dieselbe Methode ausgearbeitet. Er erhitzt den Niederschlag mit Bisulfat und setzt einige Strychninkristalle zu, wobei eine violettrote Färbung auftritt. Phenol gibt eine dunkelgrüne Färbung. Man kann so noch 0,0001 g V_2O_5 nachweisen. *Tr.*

H. Cormimboeuf. Vanadiumbestimmung[2]). — Vf. hat die Roscoesche Methode modifiziert. Das Vanadium wird zunächst in Alkalivanadat übergeführt, man löst dann in H_2O, filtriert vom Ungelösten, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fällt die Vanadinsäure durch eine hinreichende Menge Bleiacetat. Das so gefällte vanadinsaure Pb zeigt keine konst. Zus.; man sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit essigsäurehaltigem H_2O, trocknet, wägt, löst dann einen aliquoten Teil des Filterinhaltes in verd. HNO_3, gibt etwas konz. H_2SO_4 hinzu, um Pb auszufällen, verdünnt mit H_2O, filtriert und verdampft schließlich das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade. Erhitzt man dann bis zur schwachen Rotglut, so bleibt reine Vanadinsäure zurück, die man wägt. *Tr.*

F. A. Gooch und R. D. Gilbert. Die Verwendung des Zink-

[1]) Ann. Chim. analyt. 7, 165; Stahl und Eisen 23, 1203. — [2]) Ann. Chim. analyt. 7, 258; Stahl u. Eisen 23, 1203—1204.

reduktors bei der Bestimmung von Vanadinsäure[1]). — Um Vanadinsäure zu Tetroxyd zu reduzieren, bedienen sich Vf. des Zinkreduktors und lassen eventuelle niedere Oxyde, die hierbei gebildet werden können, durch Einw. von Luftsauerstoff wieder in Tetroxyd übergehen, ehe sie dieses mit $KMnO_4$ titrieren. Der Reduktor besteht aus einem an dem einen Ende ausgezogenen und mit einem Hahn versehenen Rohre, das an der verjüngten Stelle mit Pt-Gaze im Innern versehen ist, über welcher eine 2 cm dicke Glaswollenschicht und eine 40 cm hohe Zinkamalgamschicht sich befindet. Das verjüngte Rohr des App. steht mit einer Saugflasche in Verbindung, und die damit verbundene Pumpe wird vor dem Beschicken des Reduktors in Gang gebracht. Man läßt dann über die Zn-Säule heißes, dest. H_2O, dann heiße, 1 %ige H_2SO_4, dann Vanadinsäurelsg. allmählich passieren, indem man die letztere abwechselnd mit 1 %iger H_2SO_4 zufügt. Schließlich wäscht man mit verd. H_2SO_4 und heißem H_2O nach und sorgt während der ganzen Operationen, daß das Zn immer mit Fl. bedeckt ist und nicht mit der Luft in Berührung kommt. Die Lsg. enthält Vanaddioxyd, und es läßt sich entweder durch die Luft oder Ag_2SO_4 dieses Dioxyd in Tetroxyd überführen. Tritt die Lsg. aus dem Reduktor aus und kommt mit Ag_2SO_4 zusammen, so bildet sich ein sehr fein verteilter Ag-Niederschlag, der aber beim Kochen sich zu einer schwammigen Masse zusammenballt. Im Filtrat bestimmt man dann in der Hitze mit $KMnO_4$ das Vanad titrimetrisch. Bei geringen Vanadmengen ist das Verfahren genau, bei größeren Mengen von V ist jedoch der Farbenumschlag schwer zu erkennen. *Tr.*

Henri Moissan und A. Holt. Darstellung und Eigenschaften eines Vanadiumsilicides[2]). — Erhitzt man 1 Tl. V_2O_3 mit 5 Tln. kristallisiertem Si durch einen Strom von 1000 Amp. bei 50 Volt zwei Minuten lang, so erhält man einen Regulus, aus dem durch Behandlung mit Kalilauge und HNO_3 reines *Vanadiumsilicid*, $VdSi_2$, zu isolieren ist. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man 10 g V_2O_5, 10 g Si und 5,5 g Magnesiumpulver nach Goldschmidt entzündet und die Schmelze reinigt. VSi_2 bildet metallisch glänzende Prismen; D = 4,42; nur löslich in schmelzendem Si oder in Kupfersilicid. Von allen Säuren greift nur Flußsäure dieses Silicid an. Fluor zersetzt erst bei Rotglut, mit Chlor entsteht in der Hitze ein Gemisch von $SiCl_4$ und Vanadinchlorid; ähnlich wirkt Brom. — Sauerstoff, H_2S und S greifen es bei sehr hoher Temperatur nur sehr langsam an. *Kpl.*

Henri Moissan und A. Holt. Darstellung und Eigenschaften eines neuen Vanadiumsilicides[3]). — Aus Vanadinoxyd und Silicium entsteht bei Überschuß an letzterem im elektrischen Ofen VSi_2 (vgl. das vorstehende Ref.). Bei Überschuß von Vanadin entsteht V_2Si. Um überschüssiges Vanadin bei der Rk. gegenwärtig zu haben, muß wegen der Flüchtigkeit der Vanadinoxyde ein Vielfaches der erforderlichen Menge angewendet werden. Folgende Vorschrift führt zu guten Resultaten: 120 g V_2O_3 und 14 g Si mit 1000 Amp. bei 50 Volt im Tiegel erhitzen. Bei Anwendung von V_2O_5 muß die zehnfache Menge der theoretisch er-

[1]) Sill. Amer. J. 15 389—391; Zeitschr. anorg. Chem. 35, 420—423. — [2]) Bull. soc. chim. [3], 29, 16—20. — [3]) Daselbst, S. 20—24.

forderlichen genommen werden. Außerdem kann das Silicid aus *Vanadincarbid* und Si und aus V_2O_3 und Kupfersilicid beim elektrischen Erhitzen erhalten werden. *Vanadiumsilicid*, V_2Si, kristallisiert in silberweißen Prismen von D = 5,48 bei 17°. In seinem Verhalten gegen die verschiedenen chemischen Reagenzien ist es dem anderen Silicid sehr ähnlich. *Kpl.*

Emil Petersen. Über Vanadinocyankalium, $K_4V(CN)_6 . 3 H_2O$[1]). — Vf. erhielt diese Verb., indem er eine essigsaure Lsg. von Vanadintrihydroxyd mittels Kaliumamalgam reduzierte, dann mit Cyankalium vermischte und mit Weingeist fällte. Dies sehr leicht oxydierbare Salz bildet braungelbe, prismatische Kristalle. *Tr.*

Allen Rogers und Edgar F. Smith. Derivate von komplexen anorganischen Säuren[2]). — Der Zweck dieser Arbeit war es, zu erforschen, ob Dioxyde sich in Komplexe, die aus Sesquioxyden, Pentoxyden und Trioxyden bestehen, einführen lassen. Nach versch. Versuchen wählten Vff. das folgende Verfahren. 30 g Ammoniumparawolframat in 700 ccm H_2O wurden 10 Stunden in Ggw. eines Überschusses des Hydrates vom einzuführenden Dioxyd erhitzt, alsdann wurden 2 g Ammoniumphosphat zugefügt, die Lsg. zwei Stunden gekocht, weiterhin aus 8 g Ammoniummetavanadat durch Reduktion das Hydroxyd des Trioxyds bereitet und nach Zusatz desselben das Ganze noch zwei Stunden erhitzt. Für die nach dieser Methode dargestellten Verbb. konnten eigentliche unterscheidende Merkmale nicht gefunden werden. Aus den konz. wässerigen Lsgg. scheiden sich die nachstehend beschriebenen Salze in großen, glänzenden, schwarzen, oktaëdrischen Kristallen ab, die sehr löslich in H_2O, aber unlöslich in organ. Reagenzien sind. HNO_3 zersetzt sie. Untersucht ist das Verhalten der Salzlsgg. gegen HNO_3, HCl, NH_3, NaOH, $AgNO_3$, ammoniakal. $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$, sowie versch. andere Metallsalze. Bezüglich der Nomenklatur dieser Verbb. schlagen Verff. für die Dioxyde MeO_2 die Silbe „oso“, für den Typus Me_2O_3 die Endung „ico“ und für die Form Me_2O_5 die Silbe „o“ oder „io“ vor. Dargestellt und analysiert sind die folgenden Verbb. *Ammoniumsilicosovanadicophosphowolframat*, $(NH_4)_2O . SiO_2 . V_2O_3 . P_2O_5 . WO_3 + H_2O$. *Ammoniumtitanosovavadicophosphowolframat*, $(NH_4)_2O . TiO_2 . V_2O_3 . P_2O_5 . WO_3 . H_2O$. *Ammoniumzirkonosovanadicophosphowolframat*, $(NH_4)_2O . ZrO_2 . V_2O_3 . P_2O_5 . WO_3 . H_2O$. *Ammoniumthorosovanadicophosphowolframat*, $(NH_4)_2O . ThO_2 . V_2O_3 . P_2O_5 . WO_3 . H_2O$. *Ammoniumstannosovanadicophosphowolframat*, $(NH_4)_2O . SnO_2 . V_2O_3 . P_2O_5 . WO_3 . H_2O$. *Tr.*

Allen Rogers und Edgar Smith. Derivate von komplexen anorganischen Säuren[3]). — Vff. haben sich die Frage vorgelegt, ob das durch Reduktion von V_2O_5 mit HCl entstehende Oxyd wirklich nicht dasselbe ist, das aus V_2O_5 mit SO_2 gebildet wird. Würden beide Reduktionsstufen identisch sein, so müßten die den Oxyden V_2O_3 und V_2O_4 entspr. Hydroxyde, mit Wolframsäure vereinigt, ein und dieselbe komplexe Säure liefern. Der Vers. zeigte jedoch, daß beide verschieden sind. *Ammoniumvanadicowolframat*, $3(NH_4)_2O . V_2O_3 . 8WO_3 . 10H_2O$.

---

[1]) Ber. 36, 1911. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1223—1227. — [3]) Daselbst, S. 1227—1229.

Man erhitzt Ammoniumparawolframat (30 g) und V_2O_3 (6 g) zwei Stunden lang in Lsg. und läßt die eingeengte Lsg. nach dem Filtrieren kristallisieren, wobei häufig Ammoniumwolframat zuerst sich abscheidet und dem kompl. Salz sich beimischt. Behandelt man die Kristalle mehrere Male mit Eiswasser, so wird Ammoniumwolframat nicht gelöst. Durch Einengen der Lsg. erhält man dann das kompl. Salz in dünnen Krusten, die in H_2O sehr leicht löslich sind. Vff. geben das Verhalten dieses Salzes gegen versch. Säuren und Metallsalze an. *Ammoniumvanadosowolframat,* $5(NH_4)_2O.2V_2O_4.14WO_3.13H_2O$. Man reduziert Ammoniumvanadat in Ggw. von H_2SO_4 mit SO_2, fällt die Lsg. mit NH_3 und gibt das gefällte und ausgewaschene Hydroxyd zu einer kochenden Lsg. von Ammoniumparawolframat. Die Lsg. gibt nach dem Filtrieren und Einengen schwarze, oktaëdrische Kristalle, die in H_2O sehr leicht löslich sind. Auch von diesem Salze ist das Verhalten gegen Mineralsäuren und gegen Metallsalze untersucht. *Tr.*

J. Koppel und E. C. Behrendt. Verbindungen des vierwertigen Vanadins. I. Mitt. Vanadylsulfate und Vanadylsulfite[1]). — Die Reduktion des fünfwertigen zu vierwertigem Vanadin bewirkten Vff. durch SO_2 in mäßig verd. wässerigen Lsgg., am besten in der Hitze. Bei Untersuchung der Sulfate vom vierwertigen V und ihrer Mischkristalle ergab sich, daß aus allen Lsgg., die mehr als 2 Mol. H_2SO_4 pro Mol. VO_2 enthielten, saures Sulfat entstand, während bei geringerer relativer Konzentration der H_2SO_4 neutrales Sulfat erhalten wurde. Wird eine schwefels. Vanadylsulfatlsg. bei etwa 175° eingedampft oder das Pentahydrat bei dieser Temperatur getrocknet, so kommt man zu dem bisher noch unbekannten *Semihydrat,* $(VO)_2H_2.(SO_4)_3.0{,}5H_2O$ oder $2VOSO_4.H_2SO_4 + 0{,}5H_2O$ (sandige, grünblaue Tafeln). Das wasserfreie Salz, $(VO_2)_2(SO_3)_3$, bildet ein grünes, sandiges Pulver. Von dem neutralen Vanadylsulfat wurden Hydrate mit 6,5, 5, 3,5, 3, 2,5, 2 und 1 H_2O sowie das wasserfreie neutrale Vanadylsulfat dargestellt. Die Hydrate mit 6,5, 5, 3,5, 2,5 und 2 H_2O sind als besondere Individuen anzusehen und einige davon sind schon von anderen Chemikern nach ganz abweichenden Methoden erhalten worden. Es werden dann zwei Reihen von Mischkristallen beschrieben, die eine vom Typus $R_2SO_4.2VOSO_4 + xH_2O$, die andere vom Typus $R_2SO_4.VOSO_4 + xH_2O$. Dem ersteren Typus entsprechen die folgenden Salze: *Ammoniumsulfatdivanadylsulfat,* $(NH_4)_2SO_4.2VOSO_4 + H_2O$, hellblaue, mikroskop. Tafeln. *Natriumsulfatdivanadylsulfat,* $Na_2SO_4.2VOSO_4 + 2{,}5H_2O$, hellblaue Tafeln. *Kaliumsulfatdivanadylsulfat*, $K_2SO_4.2VOSO_4$, äußerlich dem NH_4-Salz ähnlich. Als Mischkristalle vom Typus II wurden dargestellt: *Ammoniumvanadylsulfat*, $(NH_4)_2SO_4.VOSO_4 + 3{,}5H_2O$, dunkelblaue Nadeln. *Na-Salz,* $Na_2SO_4.VOSO_4 + 4H_2O$, *K-Salz,* $K_2SO_4.VOSO_4 + 3H_2O$. Alsdann werden Mischkristalle des Vanadylsulfits mit Alkalisulfiten beschrieben, blaue Sulfite, $R_2O.2SO_2.3VO_2 + xH_2O$, und grüne Sulfite, $R_2O.2SO_2.VO_2 + xH_2O = R_2SO_3.VOSO_3 + xH_2O$. Blaue Salzreihe: *Ammoniumtrivanadylsulfit*, $(NH_4)_2O.2SO_2.3VO_2 + H_2O$, dunkelblaue, rechteckige Tafeln. *K-Salz*, $K_2O.2SO_2.3VO_2$, *Na-Salz*, $Na_2O.2SO_2.3VO_2 + 4H_2O$, *Zn-Salz*, $ZnO.2SO_2.3VO_2$.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 154—186.

Grüne Salzreihe: *Ammoniumvanadylsulfit*, $(NH_4)_2SO_3 . VOSO_3 . 2 H_2O$, *K-Salz*, $K_2SO_3 . VOSO_3 + 5,5 H_2O$, *Na-Salz*, $Na_2SO_3 . VOSO_3 + 5 H_2O$. Zum Schluß der Arbeit wird noch *Vanadylsulfit*, $3 VO_2 . 2 SO_2 + 4,5 H_2O$, beschrieben, das tiefblaue, viereckige Tafeln bildet. *Tr.*

J. Koppel und R. Goldmann. Verbindungen des vierwertigen Vanadins. II. Mitt. Vanadyloxalate, Vanadylrhodanide und Vanadite [1]). — Die Einw. von Vanadinsäure auf Oxalsäure erfolgt nach der Gleichung: $V_2O_5 + 3 C_2O_4H_2 = 2 VOC_2O_4 + 2 CO_2 + H_2O$. Das Vanadyloxalat konnte nicht kristallisiert erhalten werden, wurde deshalb nur in der Lsg. bestimmt. Vff. haben Mischkristalle von Vanadyloxalat mit Alkalioxalaten bereitet, die dem Typus $R'_2O . 2 VO_2 . 3 C_2O_3 +$ aq. entsprechen, außerdem konnte noch ein Ammonsalz vom Typus $(NH_4)_2O . VO_2 . 2 C_2O_3$ erhalten werden. *Ammoniumdivanadyloxalat*, $(NH_4)_2C_2O_4 . 2 VOC_2O_4 + 6 H_2O$, entsteht, wenn man 2 Mol. Ammoniummetavanadat in 4 Mol. Oxalsäure löst. Grünlichblaue Kristalle. *Ammoniumvanadyloxalat*, $(NH_4)_2C_2O_4 . VOC_2O_4 + 2 H_2O$, bildet sich neben dem erstgenannten Salze. Reine, blaue Kristalle. *Kaliumdivanadyloxalat*, $K_2C_2O_4 . 2 VOC_2O_4 + 4 H_2O$, blaue Kristalle. *Natriumdivanadyloxalat*, $Na_2C_2O_4 . 2 VOC_2O_4 + 8,5 H_2O$, dunkelblaue, kugelige Aggregate. Zur Bereitung der Rhodanide wurden Vanadylsalzlsgg. mit Rhodanalkalien versetzt und die entstandenen Rhodanide mit Äthylacetat entzogen. *Ammoniumvanadylrhodanid*, $(NH_4)_2VO(CNS)_4 + 5 H_2O$, rhombische Kristalle, Smp. 58°. *Kaliumvanadylrhodanid*, $K_2VO(CNS)_4 + 5 H_2O$, tiefblaue, rhomb. Kristalle. Vff. beschreiben in ihrer Arbeit auch eine Methode zur quantitativen Scheidung des Vanadins von Alkalien sowie Molybdän und Wolfram. Dieselbe beruht darauf, daß man nach Zusatz von Ammonrhodanid mit einer Mischung von 9 Tln. Äther und 1 Tl. Amylalkohol ausschüttelt. Zum Schluß haben Vff. die Crowschen Angaben über Vanadite einer Revision unterzogen. *Ammoniumvanadit*, $(NH_4)_2V_4O_9 + x$ aq., braune, goldglänzende Nädelchen oder Schuppen. *Na-Salz*, $Na_2V_4O_9 + 4 H_2O$, goldbraune Nadeln oder Schuppen, *K-Salz*, $K_2V_4O_9 + 4 H_2O$, *Ba-Salz*, $BaV_4O_9 + 4 H_2O$, gelbbrauner Niederschlag. Entgegen den Angaben von Crow konnten Vff. ein analysenreines Ag-Salz nicht gewinnen. *Tr.*

P. Düllberg. Über das Verhalten der Vanadate in wässeriger Lösung [2]). — Um über die Bedingung des Entstehens sowie der gegenseitigen Umwandlung der verschiedenen Formen der Vanadinsäure einen Einblick zu erhalten, wurden Neutralisationsversuche, bei denen die elektrische Leitfähigkeit als Indikator diente, angestellt und die Vanadatkurven mit den betreffenden Kurven der Chromate und Phosphate verglichen. Nach angestellten Gefrierpunktsbestimmungen kommt dem Metavanadat die Formel $Na_3V_3O_9$ zu, in Lsgg. von Pyrovanadat existieren die Ionen der Pyrosäure V_2O_7'''' und nicht die Vanationen HVO_4'', das Orthovanadat ist in Lsg. fast vollständig zerfallen in Pyrovanadat und freies Na(OH). Mittels H_2O_2 wurde aus dem Pentoxyd V_2O_5 die freie Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$, dargestellt. Ferner wird letztere durch Zusatz von verd. Säuren aus den Hexavanadaten abgeschieden.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 281—301. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 129—181.

Dieselbe ist sehr unbeständig, die Zersetzung wird durch Kochen der Lsg. oder Zusatz von überschüssigen H-Ionen sehr beschleunigt. Bei noch weiterem Säurezusatz geht das Pentoxyd als Kation wieder in Lsg. Die Geschwindigkeit der Reaktion, welche beim Verschwinden der gelben Hexavanationen HV_6O_{17}''', bei Gegenwart von freien (OH)-Ionen erfolgt, erwies sich als erster Ordnung. Das gleiche gilt für die Reaktion, die beim Verschwinden der Hexavanationen mit überschüssigen H-Ionen eintritt. Im Gegensatz zu den Phosphaten geht der Übergang vom Metavanadat in das Pyro- und Orthovanadat momentan vor sich. *L.*

Fritz Ephraim. Über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Vanadinsäure [1]). — Vanadinsäure löst sich in rauchender HCl mit intensiv schwarzbrauner Farbe auf, doch macht die schwarze Färbung auf Wasserzusatz einer gelben Platz. Vf. versuchte die nur in konz. HCl beständige Verb., durch welche die dunkle Farbe bedingt ist, zu isolieren. Nach vielen vergeblichen Bemühungen gelang die Isolierung desselben durch Behandeln von fester Vanadinsäure oder von Vanadaten mit gasförmiger HCl. Frühere Versuche über denselben Gegenstand lagen einerseits von Šafařik [2]), anderseits von Smith und Hibbs [3]) vor und die letztgenannten Forscher lehrten diese Reaktion zur Trennung des Vanadins von Alkalimetall zu verwenden. Bei näherer Prüfung der von Smith und Hibbs für die Einw. von HCl auf $Na_4V_2O_7$ aufgestellten Gleichungen ergab sich, daß diese nur zum Teil richtig sind. Zunächst macht HCl aus dem Salze Vanadinsäure frei, V_2O_5 bildet dann mit HCl das Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$, letzteres mit dem gleichzeitig auftretenden H_2O wieder V_2O_5. Die roten Dämpfe, welche bei der genannten Reaktion auftreten, rühren von V_2O_5 her. Wird V_2O_5 mit H_2O-entziehenden Mitteln (P_2O_5) innig gemischt und dann mit HCl-Gas behandelt, so destilliert reines, citronengelbes *Vanadinoxytrichlorid*, $VOCl_3$, über. $VOCl_3$ in konz. HCl gelöst, gibt eine ölige, dunkelbraune Flüssigkeit, mit wenig H_2O entsteht eine schwarzbraune Fl., während viel H_2O wieder V_2O_5 und HCl bildet. HCl wirkt dann auf V_2O_5, bildet $VOCl_3$ von neuem und so erklärt sich die große Flüchtigkeit des Öles im HCl-Strome. Zuweilen scheint auch neben $VOCl_3$ noch $VOCl_2$ zu entstehen. Die braune Farbe von V_2O_5 in HCl rührt also von $VOCl_3$ her. *Tr.*

Fritz Ephraim. Versuche zur Darstellung chlorhaltiger Doppelverbindungen des Vanadinpentoxyds [4]). — Vf. hat bei anderen Versuchen bezweckt, $VOCl_3$ mit Hilfe eines Doppelsalzes zu isolieren. Analoge Fluorverbb. sind von Ditte [5]) durch Zusammenschmelzen von Vanadinsäure mit KF erhalten worden. Als Vf. auf analogem Wege durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 und KCl die entsprechenden Chlorverbb. darstellen wollte, erhielt er unter Cl-Entw. V_2O_4 neben K_2O, diese gaben bei Luftzutritt wieder KVO_3, bei Luftabschluß ein Gemisch von V_2O_5 und V_2O_4. Da sich auf diesem Wege also Doppelchloride nicht gewinnen ließen, so setzte Vf. Vanadindoppelfluoride mit $CaCl_2$ um. Die Reaktion trat in verd. Lsgg. allmählich, in konz. Lsgg. sofort ein.

1) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 66—70. — 2) Wien. Akad. Ber. 47 [2], 252. — 3) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 41; JB. f. 1894, S. 470. — 4) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 71—79. — 5) Compt. rend. 105, 1067; vgl. JB. f. 1887, S. 568.

Es entsteht zunächst das Ca-Salz der Fluordoppelverb. $2KF.VO_2F + CaCl_2 = CaF_2.VO_2F + 2KCl$. Das Ca-Salz bleibt in Lsg., ebenso das analog erhaltene Mg- oder Ferrisalz, während das Ba-Salz schwer löslich ist und daher sofort ausfällt. Die Lsgg. der Ca-, Mg- und Fe-Salze scheiden in konz. Lsg. sofort, in verd. Lsg. sehr langsam rotes V_2O_5 ab. Beim Schmelzen von V_2O_5 mit KCl im offenen Platintiegel erhielt Vf. ein bisher noch unbekanntes *saures Vanadat*, $K_2V_8O_{21} + 1^1/_2H_2O$ (kleine, gelbe Plättchen), neben dem bekannten Kaliumbivanadat, $K_2O.2V_2O_5 + 4H_2O$ (bzw. $6H_2O$), sowie einem graugelben, krist. Salze, $11K_2O.12V_2O_5 + 3^1/_2H_2O$. Aus der Schmelze von V_2O_5 und KF wurden dunkelviolette Prismen eines *sauren Vanadats*, $2K_2O.9V_2O_5$(?), erhalten, dann schied die Lsg. der Schmelze Kaliumbivanadat ab. Das Vanadindoppelfluorid, das Vf. aus dem schwer löslichen Rückstand der Schmelze isolierte, war das Petersen-Piccinische Salz, $3KF.2VO_2F$. Das *Baryumvanadinfluorid*, $BaF_2.VO_2F$, bildet einen hellgelben, flockigen Niederschlag. Das aus dem oben erwähnten Fluordoppelsalz, CaO_2VF_3, erhaltene Chlordoppelsalz ist offenbar sehr unbeständig und zerfällt in Calciumvanadat und HCl. *Tr.*

Fritz Ephraim. Notiz über die Konstitution der Vanadindoppelfluoride [1]). — Vf. wendet sich gegen eine Annahme, die von seiten von Melikoff und Kasanezki [2]) bezüglich der Konstitution der Vanadindoppelfluoride gemacht worden ist. Genannte Forscher glauben durch die Einw. von H_2O_2 auf genannte Doppelsalze Material erbracht zu haben, welches für eine Konstitutionsformel $(KO)_2V.F_3$ sprechen dürfte. Vf. meint, die von obigen Autoren gemachte Annahme könne wohl richtig sein, sei aber selbst durch die Oxydationsversuche noch nicht bewiesen. Gegen den von den obigen Forschern gezogenen Schluß spricht vor allem das Ammoniumsalz, $3NH_4F.VO_2F$, das sich ähnlich dem K-Salz verhält und in dem mindestens 1 Mol (NH_4) an F gebunden sein müßte gemäß der Formel $(NH_4O)_2V.F_2.F.NH_4$. Verhält es sich aber dem K-Salz gleich, so ist nicht einzusehen, warum in jenem nicht auch K ganz oder teilweise an F gebunden sein soll. *Tr.*

B. D. Steele. Notiz über einige Reaktionen von Vanadiumtetrachlorid [3]). — Als Vf. Vanadiumtetrachlorid zu Benzol gab, entstand eine kleine Menge einer dunkelvioletten Fällung, die sich beim Erhitzen der Mischung vermehrte. Diese Substanz entspricht der Formel $VCl_3(C_6H_6)_2$ und ist entstanden, indem das Tetrachlorid zu Trichlorid reduziert wurde. Das freiwerdende Chlor gibt mit Benzol C_6H_5Cl und andere Cl-Substitute von C_6H_6, z. B. C_6Cl_6. Obige Substanz verliert schon bei gew. Temperatur an Gewicht, bei 100° beträgt der Gew.-Verlust 50 Proz. (ber. 49,7 Proz.). Für das Laboratorium hat VCl_4 keinen Wert als kondensierendes Reagens. CH_3COCl und C_6H_6 in Ggw. von VCl_4 kondensiert, gab nur wenig Acetophenon. Andere Versuche in gleicher Richtung gaben gleichfalls ungünstige Resultate. $VCl_3(C_6H_6)_2$ reagiert mit Äther unter Erhitzung. Dunstet man die blaue Lsg. im Exsiccator über H_2SO_4 ein, so erhält man blaue Kristalle, die infolge ihrer Unbeständigkeit nicht analysiert werden konnten. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 80—81; vgl. diesen JB., S. 252. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 242. — [3]) Chem. News 88, 275.

A. Agafonow. Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von $VOCl_3$ [1]). — Ossipow hat gefunden, daß eine wäss. Lsg. von $VOCl_3$ bei längerem Stehen in verschlossenen Flaschen eine citronengelbe Färbung annimmt und sich eine Trübung bildet. Zur Untersuchung der sich hier abspielenden Vorgänge wurde die Leitfähigkeit der Lsgg. bestimmt. Die mol. Leitfähigkeit einer frisch bereiteten Lsg. von 1 Mol in 74,06 l wurde bei 18° zu 539,3 gefunden, nach 40 Tagen ist sie 564,3 und nach 55 Tagen 535,01. Eine 42 Tage alte Lsg. derselben Konz. wurde bei erhöhter Temperatur untersucht, wobei bei 60° $\mu = 644,93$ und bei 80° $\mu = 650,87$ gefunden wurde. Die Versuche werden fortgesetzt. *Kpn.*

L. Pissarjewsky. Übervanadinsäure [2]). — Vf. hat die Einw. von wässerigem H_2O_2 auf Vanadinpentoxyd untersucht. Bei dieser Auflösung in chemisch reinem H_2O_2 bildet sich einbasische *Übervanadinsäure*, $H(O_2)VO_2$. Die Lsg. zersetzt sich beim Stehen unter O-Entw. und Bildung der Vanadinsäuren (Meta-, Tetra- und Hexavanadinsäure). Zu den gleichen Säuren gelangt man auch, wenn man wässer. H_2O_2 auf überschüssiges V_2O_2 einwirken läßt. Diese Vanadinsäuren gehen mit H_2O_2 in die Übersäure, $H(O_2)VO_2$, wieder über. *Tr.*

Carl Renz. Über Verbindungen von Niobsalzen mit organischen Basen. — Vgl. diesen JB., S. 251. *Bdl.*

P. Melikow und P. Kasanezki. Die Überniobsäure [3]). — Die Überniobsäure kann in colloidalem Zustande erhalten werden, was darum bemerkenswert ist, daß die anderen erforschten Übersäuren in diesem Zustande nicht bekannt sind. Die Überniobsäure wurde aus $K_4Nb_2O_{11} . 3H_2O$ erhalten, indem die Säure durch verd. H_2SO_4 unter Abkühlen in Freiheit gesetzt wurde und die Lsg. darauf der Dialyse unterworfen wurde. In dem Dialysator hinterbleibt die schwach gelblich gefärbte Überniobsäure von der Formel $HNbO_4 . nH_2O$. Konz. Lsgg. wurden erhalten, indem festes Niobsäurehydrat mit 30%igem H_2O_2 behandelt wurde, wobei sich bei gelindem Erwärmen sofort Überniobsäure bildet. Das überschüssige H_2O_2 wurde durch Dialyse entfernt und es hinterbleibt eine träge Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins. Durch Zusatz von starken Elektrolyten wird das Sol zu Gel koaguliert. An der Luft zersetzt sich das Hydrosol unter Abspaltung von O_2, namentlich unter katalytischer Einw. von platiniertem Platin. Beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 wird kein H_2O_2 abgegeben, woraus man schließen kann, daß die Verb. kein Salz des H_2O_2 ist. *Kpn.*

Kohlenstoff.

Berthelot. Beschaffenheit des verflüchtigten Kohlenstoffs [4]). — Während bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens Kohlenstoff in Graphit übergeht, findet Vf. bei niederen Temperaturen, daß weder der durch Verflüchtigung entstandene schwarze Anflug noch der Faden selbst in Graphit übergegangen ist; wenigstens löst sich das zurück-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 649—651. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 173—178. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 457—460. — [4]) Compt. rend. **137**, 589—594.

bleibende Skelett aus der Behandlung mit Fluorammonium und Schwefelsäure ohne Rückstand in Salpetersäure und Kaliumchlorat. Kohlenstoff müsse schon bei 1200 bis 1500° eine merkliche Dampfspannung besitzen. Würden nicht die Moll. C sich sofort polymerisieren, so würde Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein permanentes Gas sein vom Sdp. zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. *Fl.*

Charles Combes. Über die Versuche zur künstlichen Darstellung von Diamant [1]). — Der Aufsatz ist im wesentlichen gegen Moissan gerichtet und bestreitet die Möglichkeit der Herstellung des Diamants durch hohe Temperatur, da doch Diamant sich bei hoher Temperatur seinerseits in Graphit verwandelt und alle Sorten Kohle mit steigender Temperatur elektrisch leitend werden, Diamant aber ein ausgesprochener Nichtleiter ist. Vf. hält vielmehr den bei der Entstehung herrschenden Druck für weit ausschlaggebender, während Moissan ihn bei seiner Darstellung gar nicht erhalten haben kann. Weder die optischen Eigenschaften — natürlicher Diamant ist ohne Einfluß auf das polarisierte Licht, die künstlichen waren doppeltbrechend — noch auch die genaue chemische Analyse lassen die Moissanschen Diamanten mit den natürlichen identisch erscheinen. Weit richtiger sind die Versuche von Hannay, die wieder abgedruckt werden. *Fl.*

R. v. Hasslinger und Josef Wolf. Über die Entstehung von Diamanten aus Silikatschmelzen [2]). — Der Kohlenstoff wird in Form eines Carbids in den Silikatschmelzen gelöst, durch Bildung anderer Silikate zersetzen sich die Carbide und Kohlenstoff scheidet sich als Diamant aus. Die Silikatschmelzen müssen kristallisierbar sein, keine beträchtlichen Mengen freier Kieselsäure enthalten, keine Borsäure, während Titansäure, welche die Kristallisierbarkeit der Schmelzen begünstigt, durch die Abscheidung von allerdings bei größeren Mengen etwas gelb gefärbten Diamanten zuläßt. Die Zusammensetzung der Schmelzen muß der des Muttergesteins ziemlich ähnlich sein, insbesondere mehr Magnesium als Calcium enthalten. Ausgeschlossen ist, daß Kohlenstoff als solcher gelöst wird und durch Abkühlung als Diamant auskristallisiert. In diesem Falle mußte die Art der Abkühlung von Einfluß sein, was nicht der Fall ist. Auch findet man in nicht kristallisierbaren Schmelzen, die keine Diamanten geben, auch keinen Kohlenstoff, während in einer Schmelze Calciumcarbid gefunden wurde. *Fl.*

M. Berthelot. Über die Umwandlung von Diamant in schwarze Kohle während seiner Oxydation und die isomeren Umwandlungen der einfachen Körper während der Zersetzungen und Verbindungen [3]). — Vf. bestätigt die Beobachtung Lavoisiers, daß bei unvollkommener Verbrennung von Diamant sich schwarze Kohle bildet und ergänzt die Beobachtung von Moissan, daß je nach der Kohlensorte bei der Oxydation mit O verschiedene Oxydationsprodd. entstehen, dahin, daß man auch mittels flüssiger Oxydationsmittel zu demselben Resultat gelange. Alle diese Beobachtungen in Verbindung mit ähnlichen am Schwefel deuten ihm darauf hin, daß nicht die Hitze als solche, als vielmehr die

[1]) Monit. scientif. [4] 17, 785—792. — [2]) Monatsh. Chem. 24, 633—647. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 29, 441—443.

Ggw. bestimmter Körper, unter anderem auch der Oxydationsprodd. selbst, isomere Umlagerung der einfachen Körper gerade während der Zerss. und Verbb. begünstige. *Fl.*

Henri Moissan. Über die Entflammungstemperatur und die Verbrennung der drei Kohlenstoffmodifikationen in Sauerstoff [1]) ist bereits in den Compt. rend. **135**, 921—928, veröffentlicht. *Fl.*

F. Förster. Über künstlichen Graphit [2]). — Vf. beschreibt das Verfahren der amerikanischen Acheson Company zur Herstellung künstlichen Graphits bzw. graphitierter Gegenstände im elektrischen Ofen unter Zusatz kleiner Mengen bestimmter Eisen- oder Siliciumverbb. Je nach der Art der verwendeten Kohle und der nachträglichen Zerkleinerung des Rohgraphits ist es bereits gelungen, den künstlichen Graphit in den technisch wichtigen Formen zu gewinnen. Insbesondere wäre für Deutschland die Fabrikation von Graphitanoden wichtig. Mehr als 560000 kg Graphitanoden hat die Acheson Company der nordamerikanischen Industrie bereits geliefert, welche dieselben für viele Zwecke besser als die Kohlenanoden verwendet. *Fl.*

E. Weinschenk. Weitere Beobachtung über die Bildung des Graphits, speziell mit bezug auf den Metamorphismus der alpinen Granitlagerstätten [3]). — Der steirische Graphit ist durch Beeinflussung von Steinkohlenflötzen durch alpinen Zentralgranit entstanden. Bei der Gleichartigkeit aller eruptiven Gesteine ist anzunehmen, daß sie alle einer Epoche angehören und auch der steirische Granit postcarbonisch ist. Geologische Merkmale sprechen auch für die Ggw. eines Lakkolithen, der die älteren Schiefer emporgehoben und samt ihren Einlagerungen (Flötzen u. s. w.) kontaktmetamorph beeinflußt hat. Die kristallinische Beschaffenheit der carbonischen Schiefer ist aber nur von ihrer Lage zum Granit abhängig und ebenso ist Kohle nur in der Nähe von Granit zum Graphit, entfernter zu Anthracit bzw. Knisterkohle geworden. *Fl.*

T. L. Patterson. Die kohlige Substanz aus Tierkohle [4]). — Knochenkohle enthält trotz der hohen Temperatur ihrer Herstellung noch organische Substanz, die sich erst langsam bei hohen Temperaturen verflüchtigt. Nichtsdestoweniger kann man nicht aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen auf die Menge dieses Stoffes schließen. Erstens entweicht beim Erhitzen Kohlensäure, die ihre Entstehung der Umsetzung von Phosphaten mit Carbonaten in basische Phosphate verdankt. Zweitens kann man nie genau die Temperatur feststellen, bis zu welcher nur Wasser und keine organische Substanz, aber auch das ganze Wasser entweicht. Vf. beweist durch Versuche, daß, je nachdem die Knochenkohle frisch, gelagert, gebraucht oder wieder aufgefrischt ist, man verschiedene Mengen Wasser wiedergewinnt, wenn man die Verluste beim Erhitzen auf Temperaturen von 150 bis 300° wieder ersetzt durch Befeuchten und Trocknen im Trockenschrank bei 100°. Von diesen organischen Substanzen löst sich ein geringer Teil in Wasser, etwas mehr in Salzsäure, ein großer Teil in kalter, konzentrierter

---

[1]) Bull. soc. chim. [5] **29**, 101—108. — [2]) Chem. Ind. **26**, 86—89. — [3]) Zeitschr. f. pr. Geologie 1903, S. 16—24, nach Chem. Centr. **74**, I, 665. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 608—615.

Schwefelsäure, mehr noch beim Kochen damit mit brauner Farbe. Vf. behauptet, daß diese Farbe nicht auf die Wirkung der Schwefelsäure zurückzuführen, sondern die natürliche sei. Es gelingt ihm, aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser eine Gallerte auszuscheiden, der frisch gefällt in W. l., getrocknet aber unl. ist. Diese braune Substanz hat ein großes Entfärbungsvermögen. Aber auch heiße, konzentrierte Schwefelsäure löst nicht die ganze organische Substanz, vielmehr sind die zurückbleibenden kohligen Substanzen noch stickstoffhaltig. Aber diese organischen Substanzen bedingen doch auch den Gewichtsverlust, denn eine vorher höher erhitzte Knochenkohle gibt nicht mehr so viel an Schwefelsäure ab. Die Wirkung der Knochenkohle beruht also zum kleinen Teil auf der Wirkung der Salze als solche, hauptsächlich dienen sie jedoch nur als Skelett zur feinen Verteilung — im wesentlichen aber auf den organischen Substanzen. Darum wirkte gelagerte oder zu häufig benutzte und wieder aufgefrischte Knochenkohle nicht mehr so gut wie frische und schließlich gar nicht mehr. Entweder nämlich, die Zuckerlsg. nimmt einen Teil der Stoffe in Lsg. — der Versuch hat ergeben, daß die Gallerte in Zuckerlsg. l. ist und bei häufigem Gebrauch die filtrierte Lösung einen braunen Schimmer erhält — oder aber durch das Auffrischen findet immer wieder eine Destillation statt unter Bildung immer kohlenstoffähnlicherer Substanzen auf Kosten der wirksamen organischen Stoffe. *Fl.*

Ed. Donath und Hugo Ditz. Zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle[1]). — Vff. hatten sich die Aufgabe gestellt, speziell jene Eigenschaften der Braunkohle näher zu studieren, durch welche sie sich in chemischer Hinsicht von der Steinkohle besonders unterscheidet. Ganz besonders charakteristisch gilt bei Braunkohlen das Verhalten gegen Alkalilauge, welche beim Erwärmen mit der gepulverten Probe sich mehr oder minder intensiv braun färbt. Es wurden zunächst qualitativ die alkalilöslichen Substanzen von Braunkohlen verschiedenen Alters, zweier Pechkohlen von tiefschwarzer Farbe und glänzendem, muscheligem Bruch und einer hellbraunen, lignitischen Braunkohle, die noch den Habitus des Holzes erkennen ließ, untersucht. Die mittels HCl aus der alkalischen Lsg. abgeschiedenen und getrockneten, alkalilöslichen Substanzen lösten sich fast vollständig in NH_3- und Na_2CO_3-Lsg., zum Teil in Natriumacetat und Schwefelnatrium. Es wurden weiter die gepulverten Braunkohlen vor der Behandlung mit KOH mit A. und hierauf mit Ä. extrahiert und der Rückstand nun mit KOH behandelt. Die erhaltenen kalilöslichen Substanzen sind in 96 %igem Alkohol zum Teil l. Da die Braunkohlen vor der Behandlung mit KOH mit A. extrahiert worden waren, so ist der in A. l. Bestandteil kein in der ursprünglichen Braunkohle selbst enthaltenes Produkt, sondern ein bei der Einw. von KOH gebildetes Spaltungsprodukt, das in der Braunkohle in der Form einer ester- oder lactonartigen Verb. enthalten sein dürfte. Der nach der Behandlung der Braunkohle mit KOH verbliebene Rückstand wurde nun mit verd. HNO_3 (1 Tl. konz. HNO_3, 9 Tle. H_2O) bei mäßigem Erwärmen behandelt, wobei stürmische Rk. eintritt. Es resultiert eine rot gefärbte Fl. und ein ebenso gefärbter

[1]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **51**, 310—314.

Rückstand, der zum großen Teil in starkem A. l. ist. Auch die ursprünglichen Braunkohlen werden durch verd. HNO_3 (1 : 9) in der angegebenen Weise angegriffen, während Steinkohlen hierbei keine sichtbare Veränderung erleiden. *Das verschiedene Verhalten gegenüber verd. HNO_3 (1 : 9) in der Wärme bildet ein charaktersitisches Unterscheidungsmerkmal zwischen Steinkohle und Braunkohle.* Vf. weisen auch auf einige von ihnen beobachtete Ausnahmefälle hin, bei welchen durch äußere Einflüsse veränderte Braunkohlen ein abweichendes Verhalten zeigten. Es wurde auch das Verhalten von Cellulose, Sägespänen, Torf, Holzkohle gegenüber verd. HNO_3 untersucht. Das verschiedene Verhalten der Braun- und Steinkohle gegen HNO_3 könnte für den qualitativen Nachweis von Braunkohle in einem Gemisch beider Kohlen als Pulver oder Feingries Verwendung finden. *Dz.*

O. Bender. Zur Prüfung von Kohlen[1]). — Die Verkokungsprobe gibt für die Technik wertvollere Anhaltspunkte als Bestimmung der Verbrennungswärme oder Elementaranalyse. Je nach dem Ausfall dieser Probe kann man die am besten geeignete Feuerung bestimmen, vor allem wissen, ob sie für automatische Feuerung paßt. Die Verkokungsprobe wird aber besser nicht, wie früher üblich, um gleiche Verhältnisse zu schaffen, in Pulver, sondern gerade in den ursprünglichen Stücken gemacht, weil sie unter Umständen dann wesentlich anders ausfällt und manche Kohle im Pulver nicht zusammenbackt und damit für den Hochofenbetrieb ungeeignet erscheint, während sie in Wirklichkeit sich dort gut bewährt. *Fl.*

John V. R. Stehman. Ein Platintiegel zur Verbrennung von Kohlenstoff[2]). — Der App. unterscheidet sich von dem Shimerschen[3]) nur durch die Art des Verschlusses. An Stelle des mit Kautschuk gedichteten doppelwandigen Kupferdeckels ist eine verschraubbare Messingkapsel gewählt. Der untere Teil derselben wird durch feuchte Asbestschnur an dem Flansch des Tiegels gasdicht befestigt, der obere Teil, welcher die Luftzu- und -abführungsröhren und die Kühlung enthält, ist anzuschrauben. Die übrige Anordnung der Versuche, die Reinigung der an Stelle von Sauerstoff benutzten Luft und die Verbrennung und Absorption der Gase ist die übliche. Auch die Gewinnung und Filtrierung des Kohlenstoffs aus Stahl ist nur durch eine kleine Änderung vermehrt, die es gestattet, mehrere Proben gleichzeitig abzusaugen. Der Vorteil des Tiegelverschlusses liegt darin, daß vermieden wird, daß die Kautschukdichtung brüchig wird und Teile in den Tiegel fallen. *Fl.*

W. Shimer. Notiz über Kohlenstoffbestimmung im Platintiegel[4]). — Vf. behauptet, daß die zunächst einleuchtende Befürchtung Stehmans (s. vorst. Referat) wegen Abbröckelung des Kautschuks durch die gute Kühlung hinfällig wird. Bei Kohlenstoffbestimmung allein kann man auch feuchtes Asbestpapier benutzen, trockenes dichtet nicht, so daß also bei gleichzeitiger W.-Bestimmung Asbest nicht zu benutzen ist. Das Asbestpapier muß aber vorher 24 Std. lang in viel Wasser eingelegt werden, damit die l. organische Substanz entfernt wird.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1227—1229. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 237—242. — [3]) Daselbst **21**, 557—568; s. JB. f. 1899, S. 520. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 997—999.

Werden W.-Flaschen zur Erzeugung der Druckluft benutzt, so empfiehlt sich ein Zusatz von Kupfersulfat, um Bakterienentw. und dadurch CO_2 zu verhindern. Das Kupferoxyd muß zur Vermeidung großer Hohlräume sehr feinkörnig sein. *Fl.*

F. P. Treadwell und A. A. Koch. Über die Bestimmung der Kohle im Pyrit[1]). — Nachdem sich Vff. über die Zus. einer Probe Pyrit durch genaue Analyse informiert hatten, suchten sie eine technisch einfachere Methode zur Bestimmung des Kohlengehaltes. Der scheinbare Glühverlust eignet sich nur dann, wenn man alle beim Glühen in Gewicht vermehrender und verringernder Weise verlaufenden Rkk. berücksichtigt, dürfte in den meisten Fällen aber nur angenähert richtige Werte geben. Dagegen führt Oxydation mit Chromsäure nach Corleis einfach und sicher zum Ziel. Die kleinen Abänderungen der Methode durch die Vff. bestehen darin, daß sie das Gas nach dem Verlassen der Zers.-Kolben durch eine 10 cm lange Röhre mit glühendem CuO, dann durch eine ebensolche mit festem Chromtrioxyd, dann durch zwei kleine, je mit 3 ccm einer konzentrierten Lsg. von Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure beschickte U-Röhre leiten. *Fl.*

Carl Sundstrom. Eine schnelle Bestimmung von Schwefel in Kohle und Koks[2]). — Wenn man ein Gemisch von Kohle oder Koks mit Natriumsuperoxyd anzündet, so löst sich das Prod. der Rk. leicht und restlos in verdünnter Salzsäure. In dieser Lsg. wird der Schwefel als Schwefelsäure leicht bestimmt. Bei Koks genügt ein bedeckter Ni-Tiegel als Gefäß und ein besonders präparierter Baumwollenfidibus als Anzünder. Kohle aber verbrennt unter Explosion und muß daher in einer besonderen Bombe durch den elektrischen Funken entzündet werden. Die Analysen stimmen mit denen der Eschkaschen Methode genau genug überein. *Fl.*

Romuald Nowicki. Beiträge zu Schwefelbestimmungen in Kohlen und Koksen[3]) — Die vom Vf. in Vorschlag gebrachte Methode ist eine Abänderung der Eschkaschen Methode. Dieselbe liefert gute Resultate und führt rasch (3 bis $3^1/_2$ Std.) zum Ziele. Zu diesem Zwecke wird 1 g fein gepulverte Kohle oder Koks und 2 g Soda und Magnesia (1:2) im Pt-Tiegel innig gemischt und in der Mischung durch Eindrücken eines dicken Pt-Drahtes ein vertikaler Kanal erzeugt. In diese schwach erhitzte Mischung leitet man durch den Tiegeldeckel O ein und rührt von 5 zu 5 Min. den Tiegelinhalt um, drückt die Masse zusammen und stellt den Kanal wieder her. Der langsam einzuleitende O wird vorher mit Lauge gewaschen. Nach 20 bis 30 Min. ist die Verbrennung fertig; man bringt dann den Tiegelinhalt in ein Becherglas, nimmt mit wenig H_2O auf, erwärmt und filtriert. Das schwach angesäuerte Filtrat wird kochend mit kochend heißer $BaCl_2$-Lsg. versetzt. Nach 1 bis $1^1/_2$ Std. filtriert man und wäscht nur kurze Zeit, da die Lsg. nur wenig zu entfernende Salze enthält. *Tr.*

J. D. Pennock und D. A. Morton. Eine rasche Methode zur Schwefelbestimmung in Kohle und Koks[4]). — Das Verfahren ist eine

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 173—175. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 184—186. — [3]) Stahl u. Eisen **23**, 1140—1141. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1265—1269.

Kombination der Methoden von Sundstrom bzw. von Andrews. In einen Stahltiegel (40 ccm Inhalt) bringt man Na_2O_2 (16 g) und 0,7 g Kohle oder $11^1/_2$ g Na_2O_2 und 0,7 g Koks und entzündet die Mischung, indem man durch ein im Tiegeldeckel angebrachtes Loch einen rotglühenden Eisendraht in die Mischung einführt. Nach wenigen Minuten ist vollständige Verbrennung erfolgt, man löst die Schmelze in H_2O, macht die Lsg. mit HCl deutlich sauer und kocht. Zu der siedenden Fl. gibt man NH_3 in geringem Überschuß, kocht 1 bis 2 Min. kräftig, fügt 15 ccm Ba-Chromatlsg. (23 g in 80 ccm konz. HCl und 920 ccm H_2O gelöst) hinzu, kocht wieder 1 Min., verdünnt auf 200 ccm, gibt einige Tropfen übersch. NH_3 zur Fl. und erhitzt noch 1 bis 2 Min. Man läßt dann einige Minuten absetzen, wäscht die Fällung zweimal mit heißem H_2O aus, gibt 1 g JK dazu, kühlt auf 30° ab, setzt 5 ccm HCl hinzu und titriert mit $Na_2S_2O_3$ in Ggw. von Stärke. Man erhält die Proz. S, wenn man die ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ mit 0,153 multipliziert. Das Prinzip ist folgendes. Durch die $BaSO_4$-Fällung wird ein äquivalenter Betrag von CrO_3 frei gemacht, der als $CrO_4(NH_4)_2$ in Lsg. bleibt, wenn der Überschuß von $BaCrO_4$ mit NH_3 gefällt wird. Beleganalysen sind in der Arbeit angeführt. *Tr.*

H. B. Dixon und W. A. Bone. Eine Analyse des natürlich vorkommenden Gases in Heathfield (Sussex [1]). — Wird genau angegeben und als Resultat derselben die Zus. des Gases wie folgt ermittelt: CO = 1 Proz., CH_4 = 93,16, C_2H_6 = 2,94 Proz. Stickstoff u. s. w., als Differenz 290 Proz. *Fl.*

H. Moissan. Argon, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe in den Ausströmungen des Mont Pelée auf Martinique [2]). — Die Ausströmungen enthalten neben anderen Gasen feuerspeiender Berge eine bedeutende Menge brennbarer Gase, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan, weder Acetylen noch Äthylen, dagegen etwas Argon. Der bedeutende Gehalt, 1,6 Proz., an dem giftigen Kohlenoxyd dürfte die Folgen des Unglücks vermehrt haben. *Fl.*

A. H. White, H. Russel und A. F. Traver. Zur Theorie des Gasglühlichtes [3]). — Wie die mit einem Thermoelement angestellten Versuche der Vff. ergeben, besteht ein Temperaturunterschied von 90° zwischen freier Flamme und dem Strumpf, und zwar ist der Strumpf kälter. Vff. haben an Glühkörpern verschiedener Zusammensetzung Temperatur und Lichtstärke bestimmt und finden, daß große Unterschiede in der Lichtintensität von keinem besonderen Wechsel der Temperatur begleitet sind. Dieses Ergebnis widerspricht der Theorie von Le Chatelier, welcher einen großen Temperaturunterschied annimmt zwischen dem reinen Thormantel mit kleiner Leuchtkraft und dem Auermantel, welcher 22 mal soviel Licht ausstrahlt, während die Temperatur niedriger ist. Vff. gelangen zur Aufstellung folgender Hypothese: Das Ceroxyd wird durch das Thoroxyd im Zustande einer festen Lsg. gehalten und dieses aufgelöste Ceroxyd oder die feste Lsg. von Thor- und Ceroxyd wirkt in spezifischer Weise verändernd auf die Wellenlänge, so daß der Glühkörper mehr blaue und grüne Strahlen

---

[1]) Chem. News **87**, 150—151. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 434—437. — [3]) J. f. Gasbel. u. Wasservers. **46**, 787—790.

und weniger rote aussendet, d. h. er verwandelt einen größeren Teil der Flammenenergie in Licht und weniger in Wärme, als es die offene Flamme tut. *Op.*

Thomas Edward Thorpe. Kohlenoxyd als Verbrennungsprodukt des Bunsenbrenners [1]). — Vf. fand, daß ein stündlich mit sechs Cubikfuß Leuchtgas unter 0,95 Zoll Druck gespeister Bunsenbrenner beim Brennen unter einem Sandbade, so daß der innere Konus der Flamme das Metall berührte, etwa 0,022 Cubikfuß C O pro Stunde entwickelte. *Fl.*

L. Pelet und P. Jomini. Die Verbrennung in anderen Gasgemischen als Luft [2]). — Der Gehalt an Kohlensäure hat nur einen untergeordneten Einfluß auf das Verlöschen einer Flamme beliebiger Brennstoffe, solange noch genügend Sauerstoff im Gemisch vorhanden ist, die Verbrennung zu unterhalten. Flammen brannten in einer bis zu 75 Proz. CO_2 enthaltenden Atmosphäre. Für denselben Brennstoff wechselt der notwendige Minimal-O-Gehalt in engen Grenzen 16 bis 22 Proz. bei der Kerze, 12 bis 15,3 bei einer A.-Flamme, 10,7 bis 12,5 bei einer Gasflamme. Für verschiedene Brennstoffe scheint der Minimalsauerstoffgehalt der Brennbarkeitsgrenze (Temperatur der Flamme u. s. w.) umgekehrt proportional zu sein. *Fl.*

L. Pelet und J. Jomini. Die Grenzen der Brennbarkeit [3]). — Die Brennbarkeitsgrenze ist eine Funktion a) der Natur des Brennstoffs, b) der Temperatur und Größe der Flammen, c) von der Flüchtigkeit des Brennstoffs bzw. der Menge brennbaren Gases, die in der Zeiteinheit der Flamme zugeführt wird, d) der Temperatur der Luft in der Glocke. Die ersten drei Faktoren hängen voneinander ab. Die Arbeit wurde in der Weise ausgeführt, daß in einer Glocke von bekannter Größe die Brennstoffe angezündet und nach dem Verlöschen die Zusammensetzung des Gases in der Glocke festgestellt wurde. Nur das Mittel sehr vieler unter sich meist ziemlich stark differierender Versuche wurde den Vergleichstabellen zugrunde gelegt. *Fl.*

O. Brunk. Die fraktionierte Verbrennung von Gasen mittels Palladiumasbest [4]). — Charitschkow [5]) hat auf Grund seiner Versuche die Methode von Winkler zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan mittels der fraktionierten Verbrennung durch Palladiumasbest für unbrauchbar erklärt. Vf. weist darauf hin, daß die Mißerfolge Claritschkows daher herrühren, daß er die Vorschriften Winklers nicht befolgt hat. Folgende einzuhaltende Bedingungen sind nach dem Vf. besonders zu beachten: Zur Untersuchung dürfen nicht mehr als 25 ccm des brennbaren Gasgemisches verwandt werden. Der zur Verbrennung erforderliche O muß in Form von Luft zugesetzt werden. Nur in dem seltenen Falle, daß die brennbaren Gase sehr stark durch Stickstoff verdünnt sind, ist die Anwendung reinen Sauerstoffs zulässig. Der Pd-Asbest darf durch das unter der Kapillare befindliche Flämmchen nur ganz schwach erhitzt werden. Die Überführung des Gasgemisches hat so langsam zu erfolgen, daß der Asbest-

---

[1]) Chem. Soc. J. **83**, 318—319. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 197—201. — [3]) Monit. scientif. [4] **17**, 94—104. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 695—697. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34** (1902), 461, 710.

faden nur an dem der Eintrittsstelle des Gases zugewendeten Ende in schwaches Glühen gerät. *Op.*

W. H. Sodeau. Der Nachweis von kleinen Mengen brennbarer Gase in Rauchfanggasen [1]). — Vf. beschreibt einen modifizierten Orsat-Apparat, der speziell zu dem Zwecke dient, kleine Mengen von unverbranntem H und anderen brennbaren Gasen zu ermitteln, die in den Gasen des Rauchfangs enthalten sein können. *Tr.*

R. Witzeck. Über die Schwefelverbindungen im Leuchtgas [2]). — Die Arbeit behandelt die bekannten Reinigungsvorschläge für Leuchtgas. Die im Gase nachgewiesenen oder wahrscheinlich vorhandenen Schwefelverbindungen werden in bezug auf ihr chemisches Verhalten untersucht und es wird daraus auf ihre Entfernungsmöglichkeit geschlossen. Die Schwefelbestimmung geschieht am besten im Drehschmidtschen App. Die Absorption und Oxydation der SO_2 geschah zum Teil mit Bromlauge (Pottaschelösung mit Brom), zum Teil mit H_2O_2. Im ersteren Falle wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, im zweiten Falle durch Titration mit Permanganat bestimmt. Von den außerordentlich zahlreichen im Auszug erörterten Vorschlägen zur Entfernung der S-Verbindungen, von denen eigentlich nur die Kalkreinigung in der Praxis ausgedehnten Untersuchungen unterzogen worden ist, werden eine große Reihe experimentell auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Zu den Reinigungsvorschlägen speziell für CS_2 übergehend, wird dessen leichte Zersetzbarkeit besprochen und insbesondere die Einwirkung von Wasser auf CS_2 genau verfolgt. Wiewohl hierbei Kohlenstoffoxysulfid entsteht, ist dessen Vorkommen im Leuchtgas sehr unwahrscheinlich. Der widerstandsfähige Rest von S-Verbindungen im Leuchtgas besteht wahrscheinlich aus Thiophen. Vf. untersuchte dann die Schwefelabscheidung bei der Destillation der Kohlen, wobei sich eine bedeutende Abnahme der Schwefelausscheidung gegen Ende der Destillation ergab. *Op.*

Werner v. Bolton. Über direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff [3]). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit [4]) bemerkt Vf.: Wird der Flammbogen in einer Chloratmosphäre in kleinem Rezipienten von etwa 0,5 l Inhalt gebildet und werden die erhaltenen Chlorkohlenstoffverbb. oft und schnell am Flammbogen vorbeigeführt, so entsteht nicht Perchloräthan, wie in großen Rezipienten, sondern Hexachlorbenzol. Dieses setzt sich als lange, äußerst feine, seidenglänzende Nadeln nur im unteren Teil der Rezipienten ab. Die Chlorierung dürfte daher nur an dem über dem negativen angeordneten positiven Pol stattfinden, aus dessen Krater die Produkte trichterförmig an der negativen Elektrode vorbei geschleudert werden, bis sie an der kalten Wandfläche sich im festen Zustande absetzen. Die Analyse der nur 0,25 g Substanz, die durch die nur einmalige Umkristallisation wahrscheinlich nicht ganz von Perchloräthan gereinigt war, C und Cl in zwei Anteilen bestimmt, ergab 24,36 Proz. C und 78,90 Proz. Cl, während die Formel C_6Cl_6 25,29 Proz. C und 74,71 Proz. Cl verlangt. *Fl.*

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 1337. — [2]) J. f. Gasbel. 46, 21—25, 41—44, 67—73, 84—86, 144—149, 164—169, 185—188. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 209—210. — [4]) Daselbst 8, Nr. 12.

Wm. App. Jones. Wirkung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. auf Kohlenoxyd [1]). — Die Beobachtungen früherer Forscher, daß die genannten Oxydationsmittel Kohlenoxyd trotz seines ungesättigten Zustandes nicht oxydieren, wurden im allgemeinen bestätigt. Im besonderen wird erwähnt, daß, wenn man Luft oder Sauerstoff oder Ozon mit Kohlenoxyd über feuchten Phosphor leitet, bis 2 Proz. des Kohlenoxyds oxydiert werden. Hierbei müssen die Oxydationsprodd. des Phosphors durch Wasser enthaltende Waschflaschen zurückgehalten werden, weil sonst der Niederschlag in der Barytlauge auch von diesen herrühren kann. Ozon allein oxydiert nur in sehr konz. Form oder hoher Temperatur. Also kann die geringe Menge Ozon, die durch die Einw. von feuchtem Phosphor entsteht, nicht die Ursache der Oxydation sein. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert weder in verdünnter, noch in konz. Lsg., auch nicht, wenn sich Phosphor in derselben befindet. Elektrolytischer Sauerstoff, also in statu nascendi, bleibt auch ohne Einw. *Fl.*

C. E. Waters. Die Wirkung von Ozon auf Kohlenoxyd [2]). — Da die in vorst. Ref. berichteten Untersuchungen von Jones über die Wirkung des Ozons gezeigt haben, daß es auf die Konz. des Oxydationsmittels ankomme, versuchte Vf., Ozon mit der Holtz-Maschine anstatt mit dem Induktor herzustellen. Dieses Ozon war aber nur bei trockener Witterung von Einfluß, d. h. in Übereinstimmung mit Jones, wenn es konzentrierter war, denn bei der Holtz-Maschine ist die Ozonisierung abhängig von der Trockenheit der Luft. *Fl.*

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Wirkung verschiedener fein verteilter Metalle auf Kohlenoxyd [3]). — Wird CO mit verschiedener Geschwindigkeit über fein verteilte, frisch reduzierte Metalle bei wechselnder Temperatur geführt, so ergibt sich folgendes: Bei Nickel entsteht unter 230° keine Veränderung, steigende Temperatur; längere Metallstrecke oder langsamerer Gasstrom lassen von da ab bis 349° immer mehr CO_2 entstehen. Bei dieser Temperatur und einer Länge des Reduktionsrohres von 35 cm und der Stärke des Gasstromes von 25 ccm pro Minute ist die Reaktion $2\,CO = C + CO_2$ vollständig. Bei Kobalt sind die Temperaturgrenzen 310 und 420°. Bei Eisen entsteht bis 330° noch kein CO_2, wohl aber wird CO reduziert. Bei 450° enthält das austretende Gas bei einer Eintrittsgeschwindigkeit von 20 ccm pro Minute 3,7 Vol. CO und 1,3 Vol. CO_2 bei einer Austrittsgeschwindigkeit von 5 ccm. Platin-, Kupfer- und Silberschwamm bleiben bis 450° ohne Einwirkung. Zur Erklärung kann man bei Ni und Co auf Entstehung der Verb. $M(CO)_4$ zurückgreifen, welche bei niedriger Temperatur zerfallen in $M + 4\,Co$, bei höherer aber in $M + 2\,C + 2\,CO_2$. Beim Eisen liegt er näher den Rkk. $Fe + CO = FeO + C$ und bei höherer Temperatur $FeO + CO = Fe + CO_2$ anzunehmen. *Fl.*

Schilling. Über die durch das Hängen der Gichten veranlaßten Hochofenexplosionen [4]). — Osann hat die Ansicht ausgesprochen, daß die Zerlegung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure bei 400 bis 500° die Ursache des Hängens der Gichten sei. Es soll der feine

[1]) Amer. Chem. J. 30, 40—50. — [2]) Daselbst, S. 50—53. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 29, 294—300. — [4]) Stahl 23, 623—627.

Kohlenstoff rasch reduzierend auf die Oxyde des Eisens wirken und dadurch zu Explosionen Veranlassung geben. Vf. wendet dagegen ein, daß bei normalem Gange des Ofens die Erze zu schnell durch die Zone von 400 bis 500° hindurchgehen, als daß eine merkliche Menge Kohlenstoff sich ausscheiden könnte. Das Hängen der Gichten sei nicht die Folge, sondern die Ursache der Zerlegung des Kohlenoxyds, wenn eben das Erz bei 400 bis 500° lange verweilt und dadurch die Zerlegung des Kohlenoxyds und die Ansammlung des Kohlenstoffs begünstigt. Namentlich die feinen Erze, purpre ore u. s. w., begünstigen die Kohlenstoffabscheidung. Schilling nimmt auch an, daß bei der Rk. $2CO = C + CO_2$ „bekanntlich eine außerordentliche Volumenvermehrung eintrete". Die Ursache der Explosion erblickt Vf. in einer Kohlenstoffexplosion, in dem der beim Hängen entstandene fein verteilte Kohlenstoff mit der Kohlensäure explosionsartig reagiere. Letztere Ansicht läßt Vf. auf den Einwand von Osann[1]) hin fallen, daß die Rk. $C + CO_2 = 2CO$ Wärme verbrauche. Er erklärt die Explosionen jetzt[2]) durch die schnelle Einwirkung des glühenden, fein verteilten Kohlenstoffs auf den Sauerstoff feinkörniger Eisenoxyde. *Bdl.*

Oskar Simmersbach. Über die durch das Hängen der Gichten veranlaßten Hochofenexplosionen[3]). — Vf. bekämpft ähnlich wie Osann die von Schilling gegebene Erklärung und nimmt mit Osann an, daß der durch das Herabstürzen der Gichten infolge der Kompression der Gase erzeugte Druck die Explosion verursachen kann, besonders wenn das Gas, wie es jetzt mehr als früher der Fall ist, feinkörnig ist. *Bdl.*

Adalbert Nath. Über die durch das Hängen der Gichten veranlaßten Hochofenexplosionen[4]). — Beim Niederstürzen der Gichten wird oberhalb eine Gasverdünnung bewirkt, die infolge der nie fehlenden Undichtheiten in den Gasfängen ein Eintreten von Luft in den Hochofen und damit die Entstehung eines explosiven Gasgemenges verursachen kann. Verb. des Hochofens mit einem mit Gichtgas gefüllten Gasometer würde den Eintritt atmosphärischer Luft und damit die Explosion verhindern. *Bdl.*

Franz Würtemberger. Zersetzung des Kohlenoxydgases im Wärmespeicher des Martinofens[5]). — Man hat früher bei den ersten Martinanlagen das Betriebgas mittels Rohrleitung dem Martinofen zugeführt, während man heute den Gaserzeuger in der Ofennähe aufstellt. Bei dieser späteren Einrichtung zeigte sich ein Verschwinden des Gases im Wärmespeicher u. s. w., eine Erscheinung, die auf eine Zersetzung des CO des Betriebsgases hinwies. Bei Analysen, die seit 1890 auf dem Martinwerke der Soc. Lig. Metallurgica in Sestri Ponente mit Gasen aus der Leitung einerseits und dem Wärmespeicher andererseits ausgeführt worden sind, hatte sich im Mittel ein Verlust von 22 Proz. des ursprünglichen CO-Gases ergeben. Vf. führt nun diesen CO-Verlust auf eine Zersetzung dieses Gases, ($2CO = CO_2 + C$), zurück, indem er die bei der Probenahme des Gases sichtbar gewordene C-Ablagerung als Bestätigung seiner Annahme betrachtet. Vf. meint, daß diese Disso-

[1]) Stahl 23, 773—777. — [2]) Daselbst, S. 883. — [3]) Daselbst, S. 922—923. — [4]) Daselbst, S. 923—924. — [5]) Daselbst, S. 447—449.

ziation erst dann eintritt, wenn jeder Gasdruck aufhört und das Gas bereits der Saugwirkung des Kaminzuges unterliegt. Die Analysen lassen ferner eine beträchtliche Zersetzung des CH_4, sowie eine geringe H- und CO_2-Zunahme erkennen bei dem Gase, welches dem Wärmespeicher entnommen ist. Auch die starke Rauchbildung, die man beim Vorwärmen eines ganz neuen Ofens beobachtet, führt Vf. auf eine Dissoziation des CO zurück. *Tr.*

A. Ledebur. Über Veränderungen in der Zusammensetzung des Heizgases zwischen dem Gaserzeuger und dem Ofen [1]). — Die von Würtemberger beobachtete Anreicherung an CO_2 und H führt Vf. auf eine Verbrennung von CO durch mitgeführten H_2O-Dampf zurück. Daß hierzu eine hohe Temp., nicht aber verminderter Druck nötig ist, wird vom Vf. an einem praktischen Beispiele erläutert. Kohlenstoff könne nicht von dissoziiertem CO unter diesen Bedingungen herrühren, wohl aber von C_2H_4, das häufig im Luftgase vorkommt. Auch CH_4 könne in den Wärmespeichern der Siemensöfen zum Teil in C und H zerfallen. Zum Schluß bespricht Vf. noch die verschiedenen Ursachen der Rauchbildung und die Mittel, um diese zu vermeiden. *Tr.*

Fritz Lürmann jun. Die thermischen Vorgänge im Gaserzeuger [2]). — In dieser sehr umfangreichen Arbeit handelt es sich nach einer längeren Einleitung um Berechnungen, welche die im Gaserzeuger sich abspielenden thermischen Vorgänge, die von der Einführung der versch. Stoffe in den Gaserzeuger abhängen, klarstellen sollen. Diese thermischen Vorgänge werden für folgende Fälle berücksichtigt: 1. Einführung von nur atm. Luft, 2. Einführung von atm. Luft und H_2O-Dampf, 3. Einführung von atm. Luft und Hochofengas, 4. Einführung von sauerstoffreicher oder Linde-Luft und H_2O-Dampf und 5. Einführung von Linde-Luft und Hochofengas. Für die versch. Verbrauchszwecke zeigen die ausgeführten Rechnungen den Weg an, auf dem man mit der geringsten Kohlenmenge Gas mit der größten verwendbaren Wärmemenge erzeugt. Man wird daher unter Berücksichtigung solcher Rechnungen die Kosten für versch. Verwendungszwecke (Wärm- und Schmelzöfen der Fabriken, Heiz- und Kochöfen der Wohnungen, Gasmaschinen, Beleuchtung mittels Glühkörper) verringern können. *Tr.*

Oskar Hahn. Beiträge zur Thermodynamik des Wassergases. Das Gleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ [3]). — Das Gas wurde in verhältnismäßig schnellem Strome durch das Reaktionsgefäß geleitet und die Einstellung des Gleichgewichtes durch große Katalysatormengen stark beschleunigt. Es wurden meist Quarzgefäße benutzt. Als Katalysator diente Pt. Zur Erzeugung der hohen Temperatur diente ein elektrischer Widerstandsofen, zur Bestimmung der Temperatur ein Thermoelement. Die Gasanalyse geschah in einem mit konstantem Volumen arbeitenden Hempelschen Gasapparat. Das Gleichgewicht wurde stets von beiden Seiten zu erreichen gesucht. Aus den teils in Tabellen, teils graphisch mitgeteilten Werten ergibt sich

---

[1]) Stahl u. Eisen **23**, 693—695. — [2]) Daselbst **32**, 433—441, 515—528. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 705—708; **44**, 513—547.

die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Rk. $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{CO.H_2O}{CO_2.H_2}$ läßt sich bis 1100° berechnen nach der Formel $\log K = -2232/T - 0{,}08463 \log T - 0{,}0002203\, T + 2{,}5084$; diese Gleichung läßt sich, wie Luggin gezeigt hat, auch zur Darstellung von Horstmanns eudiometrischen Versuchen verwenden. Bei höheren Temperaturen wächst die Gleichgewichtskonstante langsamer, als nach der Formel zu erwarten ist, vielleicht infolge von Dissoziation. *Op.*

Anton Waegner. Bereitung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung für die Zwecke der Absorptionsgasanalyse [1]). — 5 Gew.-Tle. kristallisiertes Kupferchlorid, ($CuCl_2 . 2\,H_2O$), werden in 25 Tln. W. gelöst, die erhaltene Lsg. mit 10 Tln. konz. HCl (1,19) vers. und in die bis zum beginnenden Sieden erhitzte Lsg. nach Entfernung der Flamme Natriumhypophosphit in kleinen Anteilen eingetragen. Sobald die Fl. farblos geworden ist, ist die Reduktion beendet. Man kühlt durch Einstellen in kaltes W. ab, übersättigt mit konz. NH_3 und verd. mit 10 %igem Ammoniak bis zum gewünschten Gehalte. *Dz.*

A. Fillunger. Kohlenoxydbestimmung in Grubenwettern [2]). — Der Nachweis von geringen Spuren von Kohlenoxyd in Grubenwettern kann unter Umständen für die Bewetterungsverhältnisse einer Kohlengrube von Wichtigkeit sein. Eine von Karl Molterski und Romouald Nowicki ausgearbeitete Methode beruht auf folgendem: Wird ein CO_2-freies, aber CO-haltiges Gasgemisch über auf 120 bis 150° C erwärmtes Jodsäureanhydrid geleitet, so wird CO zu CO_2 oxydiert, während die in der Gasprobe etwa vorhandenen leichten und schweren Kohlenwasserstoffe bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt werden. Das hierbei frei werdende Jod wird von metallischem Ag aufgenommen, das gebildete CO_2 durch titrierte Barytlauge aufgefangen und bestimmt. Vf. hat eine große Reihe von Bestimmungen nach dieser Methode durchgeführt und fand als Fehlergrenze 0,01 Proz. *Dz.*

Spitta. Die Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft [3]). — Die Bestimmung beruht auf Oxydation an erhitzter Palladiumfläche. In einer Flasche, die zur Füllung mit gemessenen Mengen Luft, Abschluß während des Versuchs, späteren luftfreien Eintritt der Barytlauge zur Absorption der Kohlensäure und Eintritt des elektrischen Stromes natürlich entsprechend ausgerüstet ist, befindet sich ein Oxydationskörper, der durch eine durch den elektrischen Strom erwärmte, dünne Nickelspirale auf jede beliebige, auf dem in Glas eingeschmolzenen Thermometer abzulesende Temperatur gebracht werden kann. Dieser Oxydationskörper hat an dem einen Ende einen elektrolytisch mit Palladium überzogenen Silberblechcylinder. Vf. hat durch Versuche festgestellt, daß bei etwa 150 bis 160° und Gegenwart einer kleinen Menge H das ganze CO verbrennt, während Dämpfe von Bzl. erst bei 210 bis 220°, A. 220 bis 230°, Ä. 180 bis 200°, P.-Ä. 190 bis 210°, C_2H_2 250 bis 350° oxydiert werden. Also ist die bei dieser Temperatur gebildete CO_2 minus der vorhandenen (die in einer Kontrollflasche festgestellt

[1]) Österr. Chemikerzeit. **6**, 410. — [2]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **51**, 216—217. — [3]) Arch. Hyg. **46**, 284—310.

wird) aus CO entstanden. Auf diese Weise gelingt es, CO in einer Verd. von 1 : 37 000 nachzuweisen. In den Verbrennungsprodd. des Auerbrenners wurde das Verhältnis $CO_2 : CO = 263 : 1$, in der durch den Rauch zweier Zigarren geschwängerten Luft im Mittel 0,1295 Prom. Co. festgestellt. *Fl.*

J. Freundlich. Kontinuierliche Rauchgasanalyse [1]). — Vf. gibt eine Methode an, welche bei Verwendung wenig kostspieliger Apparate eine kontinuierliche Untersuchung der Rauchgase ermöglicht, oder wenigstens durch einen ununterbrochenen Zeitraum von etwa einer bis drei Stunden die Zus. der Verbrennungsgase festzustellen gestattet. Von einem im Rauchgaskanale eingedichteten Glasrohr führt ein Schlauch zu einem Kali-Absorptionsapparate, von diesem ein zweiter zu einer kalibrierten Aspiratorflasche. Letztere besitzt einen mit Schlauchstück und Quetschhahn versehenen Wasserablauf und steht mit dem Dreiweghahn einer Gasbürette oder vorerst mit einem Aspirator in Verb. Die Absorption der CO_2 erfolgt durch eine bestimmte Menge von Ätzbarytlösung, die mit Phenolphtaleïn gefärbt ist. Die Beaufsichtigung des App. erstreckt sich bloß auf den Beginn des Ansaugens von Gas, das Abfassen des Endpunktes beim Einsaugen, den Druckausgleich und das Einstellen des Wassereinsaugens. *Dz.*

Gibson Dyson und Arthur Harden. Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor unter dem Einfluß des Lichtes [2]). — Wenn eine Mischung von Kohlenoxyd mit Chlor, die durch konz. Schwefelsäure getrocknet ist, dem Lichte ausgesetzt wird, so tritt eine markante Periode photochemischer Induktion ein, deren Effekt langsam im Dunkeln verschwindet. Die Periode ist sehr verringert durch Ggw. von Luft, nur wenig beeinflußt aber durch Ggw. der reagierenden Gase im Überschuß oder des Prod. der Vereinigung sowie kleiner Mengen W., HCl-Dampf und Kohlenstofftetrachloriddampf. Da das Licht auch die Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor begünstigt, so liegt die Deutung nahe, daß das Licht seine Energie gerade auf das Chlormol. in nicht zu erklärender Weise überträgt. *Fl.*

Eduard Luhmann und G. A. Schütz. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Carbonaten der alkalischen Erden in ununterbrochenem Betriebe. [D. R.-P. Nr. 138 386] [3]). — Zur kontinuierlichen Gewinnung reiner Kohlensäure aus den Carbonaten der alkalischen Erden, welche sich in einem luftdicht geschlossenen Behälter befinden und auf welche die Hitze durch zirkulierende reine Kohlensäure oder ein Gemisch solcher mit luftfreiem Wasserdampf übertragen wird, werden die die Wärme übertragenden Gase in einem dichten, von den Feuergasen dauernd abgeschlossenen, beliebig gestalteten Rohrsystem von außen erhitzt zum Zwecke, eine Verunreinigung der die Wärme transportierenden Gase durch die Feuergase zu vermeiden. *Op.*

A. Lange. Über den Druck der Kohlensäure in Transportflaschen [4]). — Vf. gründete auf die Tatsache, daß in einem mit verflüssigten Gase gefüllten Behälter der Druck solange *allmählich* steigt, bis der Behälter ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist, dann aber eine *plötzliche* Steigerung

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. **6**, 555—557. — [2]) Chem. Soc. J. **83**, 201—205. — [3]) Patentbl. **24**, 381—382. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 514—516.

des Druckes eintritt, eine Methode zur Best. der spez. Gew. verflüssigter Gase. Bei Kohlensäure ist indessen die Drucksteigerung nicht so bedeutend, so daß die Temperatur, bei welcher der Behälter ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist, wohl ungefähr, nicht aber auf 0,1° genau anzugeben ist. Dies wird in einzelnen Versuchsreihen nachgewiesen. *Fl.*

James Walker. Der Zustand von Kohlendioxyd in wässeriger Lösung[1]). — Aus einer Betrachtung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich, daß man keinen Schluß ziehen kann auf das Verhältnis der wasserfreien und hydratisierten Formen von Kohlendioxyd oder ähnlichen Substanzen in wässeriger Lsg. aus der bloßen Tatsache, daß Ostwalds Verdünnungsgesetz erfüllt ist; denn das Massenwirkungsgesetz führt zu diesem Verhältnis, wie immer der Grad der Hydratation ist. *Fl.*

A. C. Kuyt. Verbesserter Geißlerscher Kohlensäurebestimmungsapparat zum Gebrauch in den Tropen[2]). — An diesem Geißlerschen Apparat sind noch zwei Chlorcalciumröhren angebracht, um die Fehler infolge des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft in tropischen Gegenden zu vermeiden. *Op.*

E. Dowzard. Ein neuer Kohlensäurebestimmungsapparat[3]). — Dieser Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure durch Gewichtsverlust hat den Vorteil, daß die CO_2 in einfacher Weise mehrfach getrocknet wird. *Op.*

A. Wohl. Gasvolumetrische Kohlensäurebestimmung durch Druck- oder Flüssigkeitsmessung[4]). — Die beschriebene gasvolumetrische Kohlensäurebestimmung ist in ihrer Anwendbarkeit insofern beschränkt, als das Volumen der Entwickelungsflüssigkeit immer konstant bleiben muß. Die Zersetzung des Carbonates mit HCl wird in einem mit der Wasserstrahlpumpe evakuierten Kolben vorgenommen, der mit einer Schwefelsäurewaschflasche und einem weiten, ebenfalls evakuierten Kolben verbunden ist. Das Gas wird durch Erhitzen der Flüssigkeit im Entwickelungskolben zum Sieden in den zweiten Kolben übergetrieben. In diesem Kolben erfolgt die Kohlensäurebestimmung entweder durch Druckmessung oder durch Flüssigkeitsmessung. — Am Schluß berichtigt Vf. einen Fehler in der Arbeit[5]) über die Bestimmung eines Gasbestandteiles durch Flüssigkeitsmessung, in der der Flüssigkeitsinhalt des Verschlusses (Capillarrohr) nicht mitbestimmt war. *Op.*

Anton Waegner. Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis. Kohlensäurebestimmungsapparat[6]). — Vf. beschreibt einen zur direkten gewichtsanalytischen Bestimmung der CO_2 in Carbonaten bestimmten App. Er macht dabei von einem schon von Ostersetzer[7]) verwendeten Prinzip Gebrauch, wonach die Entw. der CO_2 durch das langsame Einsinken eines mit der Substanz beschickten Glasröhrchens in die zur Zers. bewirkte Säure bewirkt wird. Das Substanzröhrchen besitzt nahe dem Boden eine runde, ausgeblasene Öffnung, die man vor der Einwage der Substanz mit einer Schicht Glaswolle verschließt. Das

[1]) Chem. Soc. J. 83, 183—185. — [2]) Chemikerzeit. 27, 1086. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 456—457. — [4]) Ber. 36, 1412—1417. — [5]) Ber. 35, 3489. — [6]) Österr. Chemikerzeit. 6, 409—410. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 27, 27; JB. f. 1888, S. 2615.

Röhrchen mit der Substanz wird an eine an einem Glasstabe befestigte Platindrahtöse befestigt und der durch eine Kautschukdichtung verschiebbare Glasstab bringt das Substanzröhrchen in die Säure. An den Entw.-Kolben schließen sich zwei etwa 12 mm weite Glasröhren, von denen die erstere mit gröberen Glasperlen, die zweite mit granuliertem $CaCl_2$ und Kupfervitriolbimsstein beschickt ist. An die beiden Röhren schließen sich die üblichen Absorptionsapparate. *Dz.*

C. Offerhaus. Bestimmung von Kohlendioxyd neben Chlor, besonders im elektrolytischen Chlor[1]). — Da bei Einw. von Chlorgas auf verdünnte Natronlauge neben Hypochlorit auch Chlorat entsteht, so ist natürlich eine Bestimmung, die sich nur auf die Titrierung des Hypochlorits durch arsenige Säure beschränkt, falsch. Hypochlorit und Chlorat binden aber dieselbe nur vom Chlorgehalt abhängige Menge Natronlauge. Zerstört man also Hypochlorit durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd, so kann man die nicht gebundene $^1/_5$ n-Natronlauge mit Salzsäure und Methylorange titrieren. Man kann auch Chlor durch Titrieren des aus Jodkalium freigemachten Jods mit arseniger Säure bestimmen. Bei Ggw. von CO_2 absorbiert man beide Gase in Natronlauge und bestimmt den nicht absorbierten Rest unter Berücksichtigung der Kohlensäure, die bereits in der Natronlauge enthalten war, Druck, Temperatur und Feuchtigkeit der Gase vor wie nach. Chlor allein war in einem anderen Teil durch die Jodkaliummethode, CO_2 als Differenz gefunden. Oder man absorbiert in der Buntebürette $Cl + CO_2$ in 45 ccm $^1/_5$ n-NaOH, dessen CO_2-Gehalt bekannt ist, gibt 5 bis 10 ccm 3 %iger H_2O_2 zu, schüttelt, entleert die Bürette in einen 200 ccm-Kolben und bestimmt die CO_2 in 50 ccm durch Titration oder gasvolumetrisch nach Lunge und Marchlewski. *Fl.*

A. G. Woodmann. Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure nach der Methode von Walker[2]). — Vf. beschäftigt sich mit der Methode von Walker, um die besten Bedingungen, die zur Absorption nötige Zeit u. a. m. zu ermitteln. Nach Beschreibung der notwendigen App. und ihrer Verwendung gibt er die Versuchsprotokolle u. a. über die besten Filtriermittel. Vf. zieht die Walkersche Methode der Pettenkoferschen als einfacher und genauer vor. Eine Genauigkeit von 0,1, ja 0,03 auf 10000 Tle. ist bei Übung zu erzielen. Ohne Änderung der Methode können zur Not ein von 0 bis 40 Tle. CO_2 in 10000 schwankender Gehalt ermittelt werden. Barytlösung muß immer im Überschuß sein. Von schlechter Luft nimmt man daher ein kleineres Quantum. *Fl.*

Ferd. Jean. Bestimmung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in verdorbener Luft[3]). — Der zu diesem Zweck vorgeschlagene App., seine Handhabung und die zugrunde liegenden Rkk. sind bereits in den Compt. rend. **135**, 746—768 beschrieben. *Fl.*

Guido Bodländer. Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Sauerstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen. [D. R.-P. Nr. 139649][4]). — Die Messung des Kohlensäuregehaltes in

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1033—1035. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 150—161. — [3]) J. Pharm. Chim. [7] **17**, 418—422. — [4]) Patentbl. **24**, 957.

Sauerstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen geschieht durch Bestimmung der EMK (Voltmeter, Galvanometer) eines Konzentrationselementes mit Wasserstoffelektroden, das aus einer unveränderlichen Elektrode besteht, deren Potential beim Durchleiten des Gases sich nicht ändert und einer veränderlichen, deren Potential durch den Gehalt an CO_2 und der dadurch verursachten Änderung der Acidität bedingt wird. Als Typus eines solchen Elementes wird z. B. das Element Pt_H Natriumbicarbonat und Natriumsulfat | Natriumsulfat und Schwefelsäure | Pt_H beschrieben. Unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation folgt aus dem Massenwirkungsgesetz, daß in der Bicarbonatlösung die Menge der Wasserstoffionen, die das Potential der Pt_H-Elektrode bestimmen, von der Menge der gelösten freien CO_2 und damit dem Partialdruck der durchgeleiteten CO_2 abhängt. In der Schwefelsäurelösung ist die Zahl der freien H-Ionen so groß, daß sich die Menge der H-Ionen und damit auch die Spannung der Elektrode beim Durchleiten des Gasstromes nicht ändert. Vf. beschreibt noch verschiedene Typen von Elementen, die entsprechend dem Patentanspruch aus unangreifbaren Elektroden bestehen, von denen die eine in die Lösung einer Säure oder eines Neutralsalzes, die andere in die Lösung eines Bicarbonats oder in die Suspension eines unlöslichen Carbonats taucht und welche beide von dem zu untersuchenden Gasstrom umspült werden. — Nach dem Zusatzpatent (D. R.-P. Nr. 141 148) leitet Vf. den Gasstrom nur durch die veränderliche — Bicarbonat enthaltende — Lösung, während die andere Elektrode aus einem beliebigen angreifbaren Metall in der Lösung oder Suspension einer seiner Verbindungen besteht und von dem Gasstrom nicht umspült wird. Als Typus dieser Elemente wird folgendes angeführt. Hg | Mercurocarbonat in einer Lösung von Natriumbicarbonat und Natriumsulfat | Pt_H. In beiden Ausführungsformen kann an Stelle des Wasserstoffs Sauerstoff vorhanden sein, ohne daß die Wirkung der Elemente sich ändert. *Op.*

N. Stanek u. Jac. Milbauer. Über die Bestimmung der Kohlensäure in Gegenwart von Sulfiten, Sulfiden und organischen Substanzen[1]). — Vff. leiten das aus einem Gemisch oben genannter Körper durch HCl entwickelte Gas über feuchtes, granuliertes Jod und entfernen die Joddämpfe durch Aluminiumdrehspäne. Zur Ausführung der Bestimmung wird ein etwas modifizierter Messingerscher App. benutzt, der in seiner Ausführung und Handhabung an der Hand einer Zeichnung erläutert wird. *Fl.*

Herbert N. McCoy. Gleichgewicht in dem aus Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kohlendioxyd und Wasser zusammengesetzten System[2]). — In prinzipiell gleicher, aber formell etwas verschiedener Weise wie Bodländer[3]) leitet der Vf. eine Gleichung ab für das Gleichgewicht bei der Hydrolyse der Bicarbonate nach der Rk.: $2HCO_3' \rightleftarrows CO_3'' + CO_2 + H_2O$. Die Beziehung wurde geprüft auf Grund von Versuchen über die Mengen von Bicarbonat und Carbonat, die nebeneinander in wässerigen Lsgg. vorhanden sind, nachdem ein Gas-

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1903, S. 958—961, nach Chem. Centr. 1903, II, 1146. — [2]) Amer. Chem. J. 29, 437—462. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 35, 32.

strom von bestimmtem Partialdruck der CO_2 hindurchgeleitet worden ist. Bezeichnet man mit x den als Bicarbonat, mit $(l - x)$ den als Carbonat vorhandenen Bruchteil des Natriums, mit C die Anzahl Grammatome Na in 1 l der Lsg., mit P den Partialdruck der CO_2 und mit k die Löslichkeit der CO_2 bei der Versuchstemperatur, so ergab sich der Ausdruck $\frac{2x^2C}{kP(l-x)} = 53.10^2$ als konstant. Walker[1]) hat die Hydrolyse des Bicarbonats so berechnet, wie wenn dabei nur freie Kohlensäure und NaOH entstände und nicht berücksichtigt, daß das NaOH mit dem Bicarbonat Carbonat gibt. Shields[2]) hat einen Irrtum bei der Berechnung der Hydrolyse des Carbonats begangen. Da Bodländer den von Shields berechneten Wert benutzt hat, erklärt sich eine Abweichung der von ihm berechneten Konstanten gegenüber den vom Vf. gefundenen. In einer Lsg., die 0,05 molekülnormal für Na_2CO_3 ist, sind 6,2 Proz. der Moleküle in Bicarbonat und Ätznatron gespalten. Die Konstante der zweiten Dissoziation der Kohlensäure am HCO_3' in $H^{\cdot}$ und CO_3'' ist nur $^1/_{5040}$ der Dissoziation von H_2CO_3 in HCO_3' und $H^{\cdot}$. In Berührung mit atmosphärischer Luft gibt eine 0,1 n Bicarbonatlsg. so lange CO_2 ab, oder nimmt Carbonatlsg. so lange CO_2 auf, bis 40 Proz. des Na als Carbonat vorhanden sind. Die experimentellen Werte weichen etwas ab von den von Cameron und Briggs[3]) erhaltenen Werten. *Bdl.*

S. Fokin. Bestimmung der Kohlensäure in den Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien mittels Alkalimeter[4]). — In dem allgemein gebräuchlichen App. von Rohrbeck wird zur Verdrängung der Kohlensäure nicht HCl oder HNO_3, sondern Phosphorsäure angewendet und zwar auf 1 g Substanz etwa 10 ccm 1:1, wobei günstige Resultate erzielt werden sollen. *Kpn.*

P. Kasanezki. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf doppeltkohlensaure Salze[5]). — Werden doppeltkohlensaure Salze mit H_2O_2 behandelt, so wird die Kohlensäure aus ihnen verdrängt, wie bei der Rk. mit Natriumtetraborat und es bilden sich Verbb., die mit denen analog sind, welche sich bei Einw. von H_2O_2 auf neutrale Carbonate bilden[6]). Mit $KHCO_3$ bildet sich ein Salz von der Formel $K_2CO_5 + 2^1/_2H_2O$, mit $NaHCO_3$ ein Salz $Na_2CO_4 + {}^1/_2H_2O$, also dasselbe Salz, das Tanatar bei Einw. von H_2O_2 auf Soda erhalten hat. *Kpn.*

Julius Thomsen. Methode zur Darstellung des bisher hypothetischen Kohlenmonosulfids[7]). — *Kohlenmonosulfid* existiert nur hypothetisch und würde zur Bildung einen Aufwand von 28000 Cal. erfordern. Es entsteht aber doch durch Zers. von CS_2 durch Cu. Vf. nimmt an, daß diese Zers. in zwei Phasen verläuft, deren erste zu fassen ihm durch Verdünnung des CS_2 durch Stickstoff gelingt. Mit CS_2 geschwängerter N wird in einem besonderen App. über glühende Kupferspiralen hin und her geführt. Hierbei tritt eine Gasvermehrung, die in zwei Fällen 4,2 und 4,3 des angewandten Stickstoffs betrug, ein. Quantitative Ver-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **32**, 137. — [2]) Daselbst **12**, 167. — [3]) J. phys. Chem. **5**, 537. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 76—78. — [5]) Daselbst, S. 57—59. — [6]) Daselbst **34**, 202, 388. — [7]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 187—193.

brennungsversuche stimmen mit der Formel CS für das gebildete Gas überein. *Fl.*

Alfred Stock u. Hans Kühler. Über J. Thomsens vermeintliche Darstellung des Kohlensulfids CS[1]). — Vff. wiederholen die Versuche Thomsens (s. vorst. Ref.) und finden, daß die Volumenvermehrung sich einfach aus der Tension des Schwefelkohlenstoffdampfes bei der durch die Nähe des Verbrennungsofens gesteigerten Temperatur im Behälter *A* berechnen läßt. Daß die Analyse des Gases auf CS annähernd stimmende Zahlen aufweist, beruht auf Nichtberücksichtigung des Vol. N im Verbrennungsrohr und hauptsächlich auf dem Umstand, daß der verwendete Kupferdraht, wie in fast allen Fällen, nicht ganz oxydfrei war; infolgedessen bildet sich etwas CO_2. Vff. konnten bei ihren in gleicher Weise angestellten Versuchen kein S-enthaltendes Gas außer Schwefelkohlenstoff finden. *Fl.*

E. R. Taylor. Über die Darstellung von Kohlenbisulfid im elektrischen Ofen[2]). — Der zu dem Zweck verwendete elektrische Ofen und die Arbeitsweise damit wird eingehend an der Hand von Figuren erläutert, und es wird auf die Vorteile hingewiesen, die die Darst. von CS_2 im elektrischen Ofen gegenüber der Retorte auszeichnen. *Fl.*

K. A. Hofmann und F. Höchtlen. Thiocarbonate von Schwermetallen[3]). — Dem *Kupferammoniumtrithiocarbonat* kommt die Formel CS_3CuNH_4 (statt CS_3CuNH_3) zu, es ist also ein richtiges Cuproammoniumsalz der Trithiokohlensäure, dem das *Kaliumsalz* CS_3CuK entspricht. Die Kristalle dieser Verb. sind in kaltem W. so gut wie unl., in heißem W., NaOH- oder NH_3-Lsg. mit grünlichgelber Farbe l. Durch Umsetzung der Doppelsalze CS_3CuMe mit Natriumbisulfit in Eiskälte entsteht die Verb. $C_2S_7Cu_4$, worin zwei Me-Gruppen aus zwei Moll. durch die Gruppe Cu_2S ersetzt sind, welche wiederum durch Zers. der einen Hälfte der Trithiokohlensäure entstanden ist. Das normale Cuprothiocarbonat liegt dem Doppelsalz *Cyankaliumcuprothiocarbonat*, $CS_3Cu_2 . 2\,KCN + 2\,H_2O$, zu Grunde. Die Kristalle dieser Salze sind schneesternähnliche Dendriten oder parallel auslöschende Prismen von starkem Pleochroismus, parallel der Prismenkante dunkelrot, senkrecht dazu undurchsichtig, oder bei vollkommener Ausbildung sechsseitige, öfters zu Rosetten vereinigte, optisch zweiachsige Tafeln, durch deren Hauptfläche die erste Bisextrix heraustritt. Mit verd. HNO_3 entwickelt sich HCN, auf einer Silbermünze entsteht nach dem Befeuchten mit NaOH ein Fleck Schwefelsilber. Die glänzend schwarzen Rhomboëder des *Kobaltothiocarbonat*, $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$, lösen sich in eiskaltem, konz. Natriumbisulfit zu einer dunkelrotbraunen Fl., aus der ein dunkelgrüner Niederschlag ausfällt. Dieser läßt sich aus W. umkristallisieren und bildet ein samtglänzendes, dunkelgrünes Kristallpulver, das aus flachen, gerade auslöschenden, von Grün nach Braun pleochroitischen Prismen besteht, die unter einem Winkel von 47° schief abgeschnitten sind. Das *Natriumsalz* entspricht der Formel $CS_2OCoOSO_2H . 2\,Na_2SO_3 + 4\,H_2O$, das entsprechende *Kaliumsalz*, $CS_2OCoOSO_2H . 2\,K_2SO_3 + 3\,H_2O$. *Fl.*

---

[1]) Ber. **36**, 4336—4339. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 679; Chemikerzeit. **27**, 434. — [3]) Ber. **36**, 1146—1149.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt. Verfahren zur Darstellung von Cyanamidmetallen. [D. R.-P. Nr. 139456][1]. — Nach diesem Verfahren läßt man zur Darstellung von Cyanamidmetallen auf Metallcarbonate, mit Ausschluß der Alkalimetallcarbonate (D. R.-P. Nr. 38012 von Siepermann) bei schwacher Glühhitze Ammoniak einwirken: $2\,BaCO_3 + 2\,NH_3 = Ba(CO_2NH_2)_2 + Ba(OH)_2$. Aus dem carbaminsauren Baryt entsteht unter Wasserstoffabspaltung Baryumcyanat, $Ba(CO_2NH_2)_2 - 2\,H_2O = Ba(CNO)_2$. Das nicht feuerbeständige Erdalkalicyanat spaltet CO_2 ab unter Hinterlassung von Baryumcyanamid, $Ba(CNO)_2 - CO_2 = BaCN_2$. Die entstandene CO_2 setzt sich mit dem nach der ersten Gleichung entstandenen $Ba(OH)_2$ wieder zu $BaCO_3$ um, so daß die Rk. nach folgender Gleichung vor sich geht: $BaCO_3 + 2\,NH_3 = BaCN_2 + 3\,H_2O$. Ähnlich wie die Erdalkalicarbonate verhalten sich auch andere Metallcarbonate, z. B. Bleicarbonat. *Op.*

Gg. Erlwein. Über ein neues Ausgangsmaterial (Calciumcyanamid) zur Herstellung von Alkalicyaniden[2]. — Während früher nur Baryumcarbid für das einzige geeignete Material gehalten wurde, den atmosphärischen N zu Cyan zu binden, ist es der Cyanamidgesellschaft bzw. ihrem Chefchemiker Pfleger gelungen, auch Calciumcarbid, das leichter zugänglich ist, mit ähnlichem Erfolge zu benutzen. Die Rk. verläuft nach der Formel $CaC_2 + N = CaCN_2 + C$. Das schließlich mit 90 Proz. Stickstoffausbeute resultierende Natriumcyanid ist chemisch rein. Auch ohne den Umweg über das Carbid kann im elektrischen Widerstandsofen die Gleichung realisiert werden: $CaO + 2\,C + 2\,N = CaCN_2 + CO$, wodurch sich der Prozeß verbilligt. Auch gelingt es, als Zwischenprodukt ein Dicyandiamid kristallinisch zu fassen und davon ausgehend in einem nahezu quantitativ verlaufenden technischen Prozeß Cyanid zu erzeugen. Die Gesellschaft bringt auch ein Cyankaliumsurrogat in den Handel, in welchem die Gestehungskosten des etwa 30%igen Cyannatriums sehr gering sind (Zusammenschmelzen von azotiertem Calciumcarbid mit Kochsalz), das aber sich im Gebiet der Goldauslaugerei reinem Cyankalium äquivalent erwiesen hat. *Fl.*

Vorläufiger Bericht der Cyanidgesellschaft m. b. H. Berlin über ihre Arbeiten auf dem Gebiete der Cyanidherstellung und Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngezwecke[3]. — Deckt sich inhaltlich und nahezu wörtlich mit Erlweins Vortrag auf dem Chemikerkongreß (s. vorst. Ref.), nur wird noch darauf hingewiesen, daß die azotierte Calciumcarbidmasse einen assimilierbaren Stickstoffdünger darstellt. *Fl.*

J. Gruszkiewicz. Über eine neue Cyanwasserstoffsynthese auf elektrochemischem Wege[4]. — Cyanwasserstoff entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von CO, N und H. Das Optimum der Zus. ist diejenige, die 49,79 bis 52,44 Proz. CO neben etwa 20 Proz. Stickstoff und 30 Proz. Wasserstoff enthält. Die Synthese könnte auf der Gleichung $2\,CO + 3\,H_2 + N_2 = 2\,HCN + 2\,H_2O$ beruhen. Wenn man nicht CH_4 als Zwischenprodukt ansieht

[1] Patentbl. **24**, 506. — [2] Zeitschr. angew. Chem. **16**, 533—536. — [3] Daselbst, S. 520—522. — [4] Zeitschr. Elektrochem. **9**, 83—85.

würde ein Gemisch von 33,34 Proz. CO, 50 Proz. H und 16,66 Proz. N nötig sein. Bei dieser Zus. entsteht aber kein Cyanwasserstoff, vielmehr beginnt die Rk. erst bei steigendem CO-Gehalt und ist bei einer Zus. von 38,44 Proz. CO, 19,32 Proz. N und 42,34 Proz. H schon deutlich. Die Synthese hat vor der Berthelotschen, die auf der durch den elektrischen Funken bewirkten Rk. zwischen C_2H_2 und N beruht, voraus, daß erstens die Abscheidung von Kohle, zu deren Vermeidung man große Mengen Wasserstoff zusetzen muß, unterbleibt, und zweitens das erforderliche Gasgemisch als Wassergas, Dowsongas, Generatorgas in der Technik bereits billig erhältlich ist, so daß eine technische Ausnutzung der Rk. voraussichtlich keine großen Schwierigkeiten zu überwinden haben würde. *Fl.*

W. P. Jorissen und J. Rutten. Die Cyangewinnung auf nassem Wege nach Knublauch [1]). — Nachdem das Gas vom Teer befreit ist, wird es in einem Naphtalin- und Cyanwäscher mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung gebracht. Letztere wird bereitet durch Niederschlagen von Ferrosulfatlsg. mit Sodalsg. in genügendem Überschuß, tüchtiges Auswaschen des Niederschlages, welcher sich unter CO_2-Entw. bildet, und Suspension des Niederschlages in der nötigen Menge Pottaschelsg. Der Niederschlag besteht bei Luftausschluß aus basischem Ferrocarbonat, $FeCO_3 . Fe(OH)_2$. Ist die Fl. samt dem Niederschlage mit Gas gesättigt, so wird aus der abgenutschten Fl. in einem Destillationsapparat konz. NH_3 gewonnen. Die im Preßkuchen anwesenden Cyanverbindungen werden fast quantitativ mittels konz. KOH in Ferrocyankalium umgewandelt, während als Nebenprodukt NH_3 gewonnen wird. *Op.*

Walter Feld. Die Bestimmung und Trennung von Cyanverbindungen und deren Verunreinigungen [2]). — Das aus den Gaswerken stammende Rohcyan wird entweder bei der trockenen Reinigung (feuchtes Eisenoxyd allein oder dieses gemischt mit Soda, Kalk u. dergl.) oder durch die nasse Wäsche (eine Suspension von Eisenoxyd- oder Oxydulhydrat mit Soda, Kalk, Ammoniak u. dergl.) gewonnen. Bei der Analyse des Rohcyans sind folgende Verbindungen zu berücksichtigen: freie Cyanalkalien, lösliche und unlösliche Eisencyanverbindungen, Schwefelalkalien, Rhodanalkalien, unterschwefligsaure Salze und freier Schwefel. Der freie S wird durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff aus der bei 50 bis 60° getrockneten Masse bestimmt. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes ist auf die leichte Zersetzlichkeit von Cyanammonium und darauf Rücksicht zu nehmen, daß die in der Masse vorhandenen Verbindungen bei 110° ihr Hydratwasser nicht vollkommen abgeben. Beim Ausziehen der Masse mit Wasser darf nicht gekocht werden. Setzt man dem Wasser einige ccm $MgCl_2$-Lsg. zu, so erhält man gut filtrierende Lsgg. — *Cyanalkalien.* Zur Bestimmung derselben wird die Masse unter Zusatz von $MgCl_2$ destilliert, wobei in Ggw. von Schwefelalkalien auch H_2S übergetrieben wird. Will man letzteres vermeiden, so benutzt man $PbNO_3$. Das übergetriebene Cyan wird in NaOH-Lsg. aufgefangen und nach Zusatz von einigen Tropfen einer

[1]) J. f. Gasbel. u. Wasservers. **46**, 716—719. — [2]) Daselbst, S. 561—567, 603—606, 629—632, 642—645, 660—666.

KJ-Lsg. — hierdurch erhält man auch bei Anwesenheit von Chloriden richtige Resultate — mit $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ titriert. — *Eisencyanverbindungen.* Die Bestimmung gründet sich auf die Zersetzung derselben durch alkalische Hg-Verbb. und nachträglicher Dest. des Hg-Cyanids mit Säuren. Die alkalische Ferrocyansalzlsg., wie sie durch Aufschließen mit NaOH erhalten wird, wird nach Zusatz von $MgCl_2$ gekocht: $2 K_4Fe(CN)_6 + 6 KOH + 3 MgCl_2 = 2 K_4Fe(CN)_6 + 3 Mg(OH)_2 + 6 KCl$ und dann mit überschüssigem $HgCl_2$ erhitzt: $2 K_4Fe(CN)_6 + 8 HgCl_2 + 3 Mg(OH)_2 = 6 Hg(CN)_2 + Hg_2Cl_2 + Fe_2(OH)_6 + 3 MgCl_2 + 8 KCl$. Die Fl. wird dann mit einer Säure erhitzt und das überdestillierende Cyan in NaOH aufgefangen. — *Schwefelverbindungen.* Das Wesen des Verfahrens[1]) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefel jeder einzelnen Verbindung getrennt durch Dest. als H_2S ausgetrieben und in J-JK-Lsg. aufgefangen wird. Die Dest. wird im CO_2-Strom ausgeführt. Bei der Austreibung von H_2S aus Sulfiden wird als Destillationsflüssigkeit $MgCl_2$ benutzt. Zur Bindung von bei Ggw. von Cyanalkali übergehendem HCN wird der Jodlsg. in der Vorlage HCl zugesetzt. Zur Bestimmung von Thiosulfaten und Rhodanaten benutzt Vf. die Eigenschaft derselben, daß sie mit konz. HCl über Aluminiumspänen destilliert, quantitativ in NH_3, H_2S und graphitartigen C zerlegt werden. Zur Trennung von Thiosulfaten und Rhodanaten wird die Masse mit einer durch Magnesiumoxyd alkalisch gemachten $HgCl_2$-Lsg. gekocht, wobei nur die Thiosulfate zerstört werden. Vf. untersucht eingehend den Einfluß von Schwefel- und Cyanverbindungen, sowie von Cyanalkalien bei Ggw. von Eisenverbindungen auf die Bestimmung des Ferrocyans und beschreibt dann die Untersuchung von Rohcyan, deren Gang so eingerichtet sein muß, daß im Verlauf der Untersuchung keine Veränderung im Verhältnis der einzelnen Verbb. zueinander eintreten können. Zur Bestimmung des freien, nicht an Eisen gebundenen Cyanalkalis wird die Masse mit $PbNO_3$ unter Zusatz von $MgCl_2$ dest. Die löslichen Eisencyanverbindungen werden durch kaltes $MgCl_2$ enthaltendes Wasser ausgelaugt. Die erhaltene Lsg. wird zur Zerstörung freier Cyanide und Sulfide mit Magnesia und Magnesiumchlorid gekocht, mit NaOH alkalisch gemacht und dann mit $HgCl_2$-Lsg. gekocht. Beim Destillieren mit H_2SO_4 wird der HCN in NaOH aufgefangen und mit $AgNO_3$ titiert. Zur Bestimmung der unlöslichen Eisenverbindungen bestimmt Vf. in einer gesonderten Probe das Gesamtcyan, das an Fe gebunden ist, durch Aufschließen mit Ätznatron in der Kälte. Die Bestimmung der S-Verbindungen wird wie oben besprochen ausgeführt. Eine Reihe Beleganalysen bestätigt die Güte der Methode. Zum Schluß behandelt Vf. das Verhalten der Ferrocyanverbindungen in ausgebrauchten Gasreinigungsmassen beim Aufschließen mit Ätzalkalien. Bei der Aufschließung mit basischen Hg-Lsgg. oder mit HgO entsteht kein Rhodan und ist daher diese Methode für analytische Zwecke allein anwendbar. Da aber andererseits bei der Aufschließung mit HgO keine gleichbleibenden Resultate erhalten werden, so verdient die Aufschließung mit basischen Hg-Lsgg. mit vorausgehender kurzer, kalter Behandlung des Rohcyans mit Ätznatron den Vorzug. *Op.*

[1]) Chem. Ind. 1898, S. 372.

Walther Feld. Verfahren zur Gewinnung von Cyan und Cyanwasserstoffsäure aus Cyan. [D. R.-P. Nr. 141 624] [1]). — Die Gase werden mit derartigen basischen Verbindungen behandelt, welche, wie die neutralen und basischen Carbonate, die Hydrate und Oxyde von Mg, Zn, Al, Mn und Pb oder Gemische derselben, Cyanwasserstoff zu absorbieren und denselben beim Erhitzen für sich allein in Gegenwart von Wasser wieder abzugeben vermögen. *Op.*

K. Friedrich. Silber im Cyankalium des Handels [2]). — Mercks Cyankalium enthält doch 12 g Silber pro Tonne, eine Menge, die die meisten Rkk. unbeeinflußt läßt, bei noch zu veröffentlichenden Arbeiten des Vfs. aber bemerkbar wurde. Kalium cyanatum fusum purum von Dietz und Richter in Leipzig war silberfrei. *Fl.*

J. E. Marsh. Konstitution der Metallcyanide [3]). — Alle Metallcyanide werden durch Kaliumpermanganat zu Cyanaten oxydiert, mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbercyanids. Vf. erklärt dies damit, daß diese beiden Nitrilkonstitution besitzen, M . C ⋮ N, die anderen aber Carbaminkonstitution, M . N : C. *Fl.*

J. E. Marsh und R. de J. F. Struthers. Selbstreduktion von Silber- und Quecksilbercyanid [4]). — In der Annahme, daß diesen beiden Cyaniden Nitrilkonstitution zukomme, wurden Versuche gemacht, Reduktion zu erreichen, ohne das Metall abzuspalten. Aber gleichgültig, ob mit Kalilauge in alkoholischer oder wässeriger Lsg., Schwefelsäure oder W. allein, immer entsteht das Metall und Zerfallprodd. des Cyans. Alkalicyanide, die durch die Rk. entstehen, oder vorher hinzugefügt werden, hindern die Reduktion. *Fl.*

J. C. Brünnich. Eine Verbesserung im Gebrauch des Schönbein-Pagenstecherschen Reagenzpapiers zum Nachweis von Spuren Blausäure [5]). — Werden bei dem Schönbein-Pagenstecherschen Nachweis von Spuren Cyanwasserstoff dem Wasser Spuren von Formaldehyd zugegeben, so tritt keine Bläuung des am Stöpsel der Flasche in den leeren Raum hineinragenden Reagenzpapiers ein. Dagegen wird die Empfindlichkeit des Papiers gegen Blausäure durch Befeuchtung mit Formaldehydlösung bedeutend erhöht, etwas schwächer wirken A. und Ä. Dagegen sind Terpentin und Chloroform indifferent. Brom- oder Salpetersäuredämpfe rufen auf dem mit Formaldehyd befeuchteten Papier eine ähnliche Farbe hervor, die jedoch bald ins Gelbliche umschlägt. *Fl.*

Joseph Tscherniac. Verfahren zur Reinabscheidung von Rhodancalcium aus der durch Extraktion von Gaskalk erhaltenen Lösung von Rhodancalcium und Calciumhyposulfit. [D. R.-P. Nr. 145 747] [6]). — Die Lsg. von Rhodancalcium und Calciumhyposulfit wird bei höherer Temperatur abgedampft, wobei das Rhodansalz unverändert bleibt, während das Hyposulfit in seine schwer löslichen Komponenten (Calciumsulfit und Schwefel) zerfällt, die ihrerseits nach Auslaugung des Rhodancalciums zur Darst. von Alkalihyposulfit benutzt werden können. *Op.*

J. Milbauer. Bestimmung und Trennung der Cyanate, Cyanide, Rhodanide und Sulfide [7]). — Zu einer Lsg. von saurem Kaliumsulfat

[1]) Patentbl. **24**, 911. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 776. — [3]) Chem. News **87**, 19. — [4]) Daselbst, S. 19 u. 20. — [5]) Daselbst, S. 173. — [6]) Patentbl. **24**, 1623. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 77—95.

und Cadmiumsulfat im Destillierkolben wird die Lsg. der obigen Gemische gegeben und eine halbe Stunde gekocht. Der entwickelte Cyanwasserstoff wird abdestilliert, das Schwefelcadmium im Goochschen Tiegel abfiltriert, im Filtrat nach Ansäuern das dem Cyanat entsprechende Ammoniak bestimmt und das unveränderte Rhodanid titriert. Die Methode ist durch Beleganalysen und die sonst üblichen Methoden kontrolliert und beruht auf folgenden Tatsachen. Cadmiumsulfit wird auch bei Ggw. aller hier mitreagierenden Körper gefällt, die Ggw. von Cadmiumsulfat beeinträchtigt das Titrationsresultat von Rhodaniden nicht, diese bleiben auch beim Kochen mit saurem Kaliumsulfat unverändert, während sich hierbei im Verlauf einer halben Stunde Cyanide unter Blausäureabgabe zersetzen, und Cyanate nach der Formel $2\,MCNO + 4\,KHSO_4 + 2\,H_2O = 2\,K_2SO_4 + M_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,CO_2$ Ammonsulfat liefern. Alle Rkk. sind quantitativ und verlaufen für sich allein oder in weniger komplizierten Gemischen in derselben Weise. *Fl.*

F. W. Küster und A. Thiel. Eine Trennung von Brom und Rhodan [1]). — Zur Bestimmung des Broms in Bromid-Rhodanidgemischen wird das Gemisch mit Chromsäure destilliert und in einer Vorlage mit verdünnter Kalilauge aufgefangen; es gehen Brom und Bromcyan über, die völlig absorbiert werden. Das Destillat wird einer nochmaligen Destillation unter Zugabe von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure unterworfen, wobei nur das Brom quantitativ in eine mit Jodkalium beschickte Vorlage übergeht; aus der Menge des durch Titration bestimmbaren Jods läßt sich die Menge des Broms berechnen. *Hz.*

J. Großmann. Die Herstellung von Cyaniden [2]). — Nachdem Vf. die versch. Möglichkeiten, welche der Cyanidindustrie für die Zukunft bevorstehen können, sehr eingehend erörtert hat, sucht er die Frage zu beantworten, ob ein Prozeß nicht möglich sei, der eine wohlfeile Umwandlung von $H_4Fe(CN)_6$ in reines Cyanid gestatte. Vf. sucht dies durch folgende Umsetzungen zu erreichen. Ferrocyannatrium wird mit H_2SO_4 destilliert und die gebildete CNH mit KOH bzw. NaOH absorbiert. $2\,Na_4Fe(CN)_6 + (3 + x)\,H_2SO_4 = 6\,HCN + Na_2Fe_2(CN)_6 + 3\,Na_2SO_4 + x\,H_2SO_4$. Der unlösliche Rückstand von $Na_2FeFe(CN)_6$ wird dann mit NaOH unter Durchblasen von Luft gekocht. $3\,Na_2Fe_2(CN)_6 + 6\,NaOH + y\,O = 3\,Na_4Fe(CN)_6 + Fe_3O(3 + y) + 3\,H_2O$. Die Dest. des $Na_4Fe(CN)_6$ mit H_2SO_4 wird in einem App. unter vermindertem Drucke ausgeführt, und es ist dafür gesorgt, daß dem Arbeiter kein Unglück zustoßen kann. Die Blausäure kann nun mit NaOH direkt oder auch im Sinne der folgenden Gleichung: $2\,HCN + Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 = 2\,NaCN + CaSO_4 + 2\,H_2O$ in Cyanid umgesetzt werden. Im letzteren Falle wird das als Nebenprodukt auftretende Na_2SO_4 verwendet. Da die Kosten des Eindampfens und Schmelzens beim Cyanid einen großen Prozentsatz der Gesamtkosten ausmachen, so würde nach Vf. wesentlich an Ausgaben gespart, wenn dieses Konzentrieren unterbliebe und die Cyanidlsg. direkt hergestellt und verwendet würde, wo sie zur Au-Extraktion benötigt wird. An diese Mit-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 41—44. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 1327—1331.

teilung des Vfs. schließt sich eine lange Diskussion, an der versch. Fachleute teilnehmen. *Tr.*

Walther Feld. Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen. [D. R.-P. Nr. 141 024] [1]. — Zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen enthaltenden Massen werden die neutralen oder sauren Massen mit Quecksilberchlorid bzw. solches gebenden Mischungen behandelt, worauf das gebildete Quecksilbercyanid eventuell nach weiterem Zusatz von Säuren zersetzt bzw. der Cyanwasserstoff durch Dest. gewonnen wird. Reagieren die die Eisencyanverbindungen enthaltenden Massen alkalisch, so werden sie mit solchen Salzen behandelt, deren Hydrate, Carbonate oder Oxyde aus Quecksilberchloridlösungen kein Hg bzw. dessen Verbindungen abzuscheiden vermögen. Die nach Austreibung des Cyanwasserstoffs verbleibende saure Fl. wird zum Zwecke der Regeneration mit Oxydationsmitteln behandelt, worauf die Fl. nach event. Ausscheidung der darin enthaltenen Eisensalze wieder zur Zers. von Eisencyanverbindungen benutzt werden kann. *Op.*

J. Matuschek. Über die Einwirkung von Jod auf die Blutlaugensalze [2]. — Jod löst sich bei Ggw. von Salzen nicht allzu schwer in W. auf. Rotes oder gelbes Blutlaugensalz fördert ebenfalls die Lsg. Es bildet sich jedoch ein colloidaler, blauer Niederschlag, der sich erst filtrieren läßt, wenn man die mittels Luft von Jod, Jodwasserstoff und Blausäure befreite Lsg. eindampft und wieder mit W. aufnimmt. Fe-Bestimmungen, sowohl durch Glühen, wie durch Fällung ausgeführt, führten zu Zahlen, die den aus der Formel des Berlinerblau berechneten hinreichend genau entsprachen. Die zu Grunde liegenden Endgleichungen $7\,Fe(CN)_2 . 4\,KCN + 28\,J + 12\,H_2O = 28\,JK + 24\,HCN + [Fe(CN)_6]_3(Fe_2)_2 + 6\,O_2$ und $7\,Fe_2(CN)_6 . 6\,KCN + 42\,J + 24\,H_2O = 2\,[Fe(CN)_6]_3Fe_2 + 42\,KJ + 48\,HCN$ konnten jedoch auch durch monatelange Einw. der aus ihr berechneten quantitativ zugesetzten Reagenzien nicht praktisch zu Ende geführt werden. Die Rk. beruht wahrscheinlich auf dem intermediär entstehenden Jodwasserstoff. *Fl.*

Maurice Prud'homme. Chemisches Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanwasserstoff [3]. — Ferricyanwasserstoff färbt Guajaktinktur blau, Ferrocyanwasserstoff färbt es nicht. Eine gewisse Menge Ferrocyanwasserstoff verhindert aber die Blaufärbung durch Ferricyankalium. Dies führt Vf. auf die Umkehrbarkeit der Rk. zurück: $2\,H_3Fe(CN)_6 + H_2O \rightleftarrows 2\,H_4Fe(CN)_6 + O$. Der Sauerstoff, der abgespalten wird, bewirkt die Bläuung des Guajakpapiers und durch einen gewissen Überschuß von Ferrocyanwasserstoff wird die Rk. zurückgedrängt. Man kann das Ende der Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs durch Chromsäure mit gewöhnlichem Filtrierpapier erkennen. Dieses wird durch Ferricyanwasserstoff bleibend gelb gefärbt; Ferrocyanwasserstoff färbt es blau. Ist auch nur wenig Ferrocyanwasserstoff neben der Ferriverbindung vorhanden, so geht das Gelb schnell in Grün über. Das Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanwasserstoff gegen Guajakpapier tritt ein, wenn $^{10}/_{11}$ der ersteren Säure oxydiert sind. Für die

[1] Patentbl. **24**, 847. — [2] Chemikerzeit. **27**, 1000—1001. — [3] Bull. soc. chim. [3] **29**, 1009—1010.

Bestimmung des Ferrocyankaliums säuert man es mit Schwefelsäure an und titriert mit Chomsäure. Die Bläuung des Guajakpapiers dient als Anzeichen, daß die Titration dem Ende nahe ist, gewöhnliches Filtrierpapier als Zeichen der vollendeten Oxydation. *Bdl.*

Maurice Prud'homme. Chemisches Gleichgewicht zwischen Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid in Gegenwart von Alkalien [1]). — Die Geschwindigkeit der Oxydation des Indigos durch alkalisches Ferricyankalium, welche für den Zeugdruck benutzt wird, ist direkt proportional der Konz. des Ferricyanids und des Alkalis, umgekehrt proportional der Konz. des Ferrocyanids. Die Rk. ist also umkehrbar. Vf. hält die folgende Gleichung für möglich: $2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,KOH = 2\,K_4Fe(CN)_6 + H_2O_2$, ohne für das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyds einen Beweis zu bringen. — Wasserstoffsuperoxyd oxydiert neutrale Ferrocyankaliumlsg. unter Entbindung von etwas Alkali bis zu einer schnell erreichten Grenze zu Ferricyanid. Bei Ggw. von viel Alkali wird dagegen Ferricyanid durch H_2O_2 zu Ferrocyanid unter Sauerstoffentwickelung reduziert. Durch diese bekannten Tatsachen sucht der Vf. Beobachtungen über die Oxydation von Indigo durch Ferricyanid in Ggw. von Alkali zu erklären, indem er damit die Einw. von Wasserstoffsuperoxyd in saurer und alkalischer Lsg. auf Indigo vergleicht. *Bdl.*

M. Dittrich und C. Hassel. Über eine neue Methode der Analyse von Eisencyaniden [2]). — An Stelle der sonst zu diesem Zwecke verwandten H_2SO_4 benutzen Vff. Salze der Überschwefelsäure, mit denen sie die zu zerlegenden Eisencyanide in schwach saurer Lsg. kochen. Die Zerlegung der versch. Cyanide verläuft nicht gleichmäßig, bei einigen ist die Rk. in einigen Minuten vollendet, andere widerstehen der Einw. hartnäckig und müssen erst auf Umwegen in eine leicht angreifbare Form gebracht werden. Bei $K_4Fe(CN)_6$ dauert die Aufschließung $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde; man erhitzt am besten mit kl. Flamme auf einem Asbestdrahtnetz. Erst entsteht Ferricyanid, dann bas. Ferrisulfat, das sich schließlich auflöst. Das Persulfat ist am wirksamsten etwas unterhalb 100°. Nachdem Lsg. eingetreten, fügt man noch konz. HCl hinzu und erwärmt einige Zeit. Als Zersetzungsprodd. konnten CNH und NH_3 nachgewiesen werden. $K_3Fe(CN)_6$ kann analog dem $K_4Fe(CN)_6$ aufgeschlossen werden. Berlinerblau zerlegt man erst mit NaOH in $Fe(OH)_3$ und $K_4Fe(CN)_6$, filtriert nun $Fe(OH)_3$ ab und zerstört dann. Auch für die Zerlegung der in gebrauchter Gasreinigungsmasse enthaltenen Ferrocyanverbb. empfiehlt sich Ammoniumpersulfat in schwach schwefels. Lsg. *Tr.*

W. Kielbasinsky. Zur Analyse von Ferrocyankalium [3]). — 10 bis 15 g Ferrocyankalium werden in 1 l W. gelöst, hiervon 50 ccm mit 300 bis 400 ccm W. und 20 ccm H_2SO_4 (1 : 3) und 5 ccm einer Indigosulfosäurelsg., die 1 g Indigo rein und 20 g Schwefelsäure (3 Tle. rauchende, 7 Tle. konz.) in 1 l destilliertem W. enthält, versetzt, und mit n/10-Permanganat bis zum Verschwinden der grünen Farbe titriert. 0,7 ccm Permanganatlsg. sind für die 5 ccm Indigolsg. in Abzug zu bringen. *Fl.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 1010—1012. — [2]) Ber. **36**, 1929—1932. — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 114—115.

J. A. Muller. Über die relative Widerstandsfähigkeit von Carbonylferrocyankalium gegen Oxydationsmittel [1]). — Während Ferrocyankalium durch Oxydationsmittel ziemlich leicht in Ferricyankalium überführt werden kann, ist die Carbonylverbindung ziemlich beständig. Weder nach Einw. von Kaliumpermanganat, noch von Salpetersäure oder Ozon in saurer oder alkalischer Lsg. war das Verhältnis Cu : Fe in einem durch Kupferacetat erzeugten Niederschlag ein wesentlich anderer als vorher, ein Beweis dafür, daß nennenswerte Mengen der Ferriverb. nicht entstanden sind. *Fl.*

Chrétien und Guinchant. Neutralisationswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure. Bildungswärme ihrer Verbindungen mit Äther und Aceton [2]). — Die Neutralisation der Ferrocyanwasserstoffsäure beträgt für 1 Mol. Säure mit 4 Mol. KOH bei 12° 57,9 Cal. Die Bildung der Verb. von 1 Mol. fester Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ätherdampf macht 11 Cal. pro Mol. Äther frei, mit flüssigem Äther nur 3,9 Cal., mit Acetondampf 9,7 Cal. Die Verbindungswärme in beiden Fällen ist sehr nahe dieselbe, wie die bei der Verb. von NH_3 mit Metallchloriden beobachtete. *Fl.*

Chrétien und Guinchant. Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit den organischen Körpern [3]). — Aus eingehenden Versuchen folgern die Vff.: Ferrocyanwasserstoffsäure bildet mit Äther eine Verb., die 1 Mol. der ersteren und 2 Mol. des letzteren enthält. Diese Verb. bildet sich und zerfällt nur unter dem Einfluß katalytisch wirkender Substanzen, wie Wasserdampf. Sie kann außerdem bei 0° bis zu 0,71 Mol. Ä. zu einer festen Lsg. aufnehmen, deren Konz. natürlich mit der Temperatur und Tension der Ätherdämpfe in der umgebenden Atmosphäre schwankt. Ferrocyanwasserstoffsäure absorbiert ebenso die Dämpfe von Aceton, Äthylenoxyd, Epichlorhydrin und Allylalkohol. Mit 4 Mol. des letzteren entstehen schöne Kristalle. Beim Aceton macht sich die Wirkung von Wasserdampf noch mehr bemerkbar, als beim Ä. *Fl.*

J. A. Muller. Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf gelöstes Kaliumferricyanid [4]). — Läßt man Kohlenoxyd in großem Überschuß auf eine Lsg. von Ferricyankalium bei 130° im Einschlußrohr wirken, so vollzieht sich vorzugsweise die Rk.: $6\,K_3Fe(CN)_6 + 7\,CO + 15\,H_2O = 6\,K_3FeCO(CN)_5 + 4\,HCO_2NH_4 + 2\,HCO_3NH_4 + CO_2$. Das Kohlenoxydferrocyankalium $K_3FeCO(CN)_5$ ist primäres Prod. der Einw., ohne daß Ferrocyankalium als Zwischenprod. auftritt. Bei geringerem Kohlenoxydüberschuß vollzieht sich daneben die Rk.: $7\,K_3Fe(CN)_6 + 3\,CO + 15\,H_2O = 5\,K_4Fe(CN)_6 + KFe_2(CN)_6 + 6\,HCO_2NH_4 + 3\,CO_2$. Der Körper $KFe_2(CN)_6$ bildet sich nur in kleiner Menge, er ist ein grünlicher, in konz. Salzsäure mit gelber Farbe l. Niederschlag. *Bdl.*

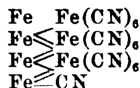
J. A. Muller. Über Carbonylferricyanide [5]). — Wie vorstehend berichtet, verhält sich Carbonylferrocyankalium sehr stabil gegen Oxydationsmittel. Nach längerer Einw. von Chlor wird jedoch 1 At.

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 1158—1161. — [2]) Compt. rend. **137**, 65—68. — [3]) Daselbst **136**, 1673—1675. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 24—27. — [5]) Daselbst, S. 1161—1166.

Chlor auf 1 Mol. Ferricyankalium absorbiert, was zu der Annahme berechtigt, daß doch die glatte Oxydation der Ferro- in die Ferriverb. erfolgt ist. Da aber durch ein Kupfersalz eine Verb. der Formel $Cu_6KFe_5(CO)_5(CN)_{25}$ entsteht, die einem Salz $K_{13}Fe_5(CO)_5(CN)_{25}$ entspricht, also einem Salz, in dem ungefähr $^2/_5$ des Fe in der Ferriform existieren, und die Lsg. auch Rkk. gibt, die nicht reine Ferrirkk. sind, so nimmt Vf. an, daß das Chlor gewissermaßen in der Form ähnlich den Perchloraten vom Ferrocyankalium aufgenommen, diese sehr unbeständige Verb. $K_3FeClCO(CN)_5$, aber durch Umsetzung mit einem Cu-Salz unter Bildung obiger Verb. zerstört wird. Bei langer Einw. von Chlor, insbesondere in Ggw. von Pottasche, wird doch ein beträchtlicher Tl. der Ferroverb. in die Ferriform übergeführt. Immerhin beweisen auch diese Versuche die relative Beständigkeit der Carbonylferrocyanide. *Fl.*

P. Chrétien. Preußischblau und Turnbulls Blau. Eine neue Klasse von komplexen Cyaniden [1]. — Diese beiden Stoffe sind weder Ferro- noch Ferricyanide. Dem löslichen Berlinerblau soll die Formel $Fe(CN)_6FeK$ oder $Fe_2(CN)_6K$ entsprechen. Ein sehr reines, von fremden Stoffen durch Dialyse gereinigtes Produkt hat eine andere Zusammensetzung. Zwei solche Produkte, von denen das eine in stark, das andere in schwach saurer Lsg. erhalten war, entsprachen der Zusammensetzung $[Fe_2(CN)_6]_2.KH + 6H_2O$ und $[Fe_2(CN)_6]_5K_4H + 20H_2O$. In Lsg. geben diese löslichen Blaus mit Metallsalzen Fällungen. Vf. hat ein Ba-Salz, $[Fe_2(CN)_6]_6BaK_2H_2 + 15H_2O$, bereitet, das komplexen Charakter besitzt. Das bei Ggw. von überschüssigem Ferrisalz dargestellte unlösliche Berlinerblau entspricht der Formel $Fe_7(CN)_{18} + 13H_2O$ oder $[Fe_2(CN)_6]_3Fe + 13H_2O$. Es kann aber auch die kompl. Zusammensetzung eines Doppelsalzes, $[Fe_2(CN)_6]_m . Fe_nK_{m-3n}$ haben. Das Turnbullsblau, $Fe_5(CN)_{12} + 8H_2O$ oder $[Fe_2(CN)_6]_2Fe + 8H_2O$ existiert auch als Doppelsalz $[Fe_2(CN)_6]_mFe_n . K_{m-2n}$. Durch freiwillige Zersetzung der Ferricyanwasserstoffsäure bei etwa 20° entsteht ein lösliches Blau, $Fe_2(CN)_6H + 3H_2O$, es ist die Säure, von der sich die obigen Blaus ableiten. Mit KOH entsteht daraus $Fe(CN)_6K_4 + Fe(OH)_3 + H_2O$. Mit Alkalisalzen gibt obige kompl. Säure durch Doppelzersetzung saure Salze; KCl und NH_4Cl geben $[Fe_2(CN)_6]_2KH + 6H_2O$ und $[Fe_2(CN)_6]_2NH_4.H + 6H_2O$, $AgNO_3$ gibt unlösliches $[Fe_2(CN)_6]_2Ag.H + 7H_2O$. Im Anschluß hieran wird das Verhalten anderer Salze noch besprochen und eine calorimetrische Untersuchung angeführt, bei der die thermische Wirkung gemessen werden sollte, welche bei Zers. des Blaus mit verd. KOH entsteht. *Tr.*

Carl Nicolaysen. Über Berlinergrün [2]. — Leitet man Chlorgas in Ferricyankaliumlsg., oder kocht eine Lsg. von Eisenchlorid mit Ferricyankalium, bzw. engt diese im Dunkeln ein, so entsteht derselbe grüne Körper, das *Berlinergrün*, das nach seinen Rkk. die Formel



[1]) Compt. rend. **137**, 191—194. — [2]) Förhandlingar vid Nordiska Naturforkare och Läkaremötet, Helsingfors 1902; nach Chem. Centr. 1903, II, S. 827—828.

haben kann. Durch Alkalien und Ammoniak entsteht Eisenhydroxyd und Ferri- und Ferrocyankalium. Bei 100° entweichen H_2O und Cyan. Bei 120° entsteht Ammoniumformiat, Ammoniumcarbonat und andere Produkte. *Fl.*

Fonzes-Diacon und Carquet. Über die Giftigkeit von Nitroprussidnatrium [1]). — 0,25 g Nitroprussidnatrium pro kg Lebendgewicht töten ein Kaninchen. Man findet im Magen Blausäure. Aber weder die organischen, noch die unorganischen Säuren in der Verdünnung, wie sie im Magensaft enthalten sind, noch auch die gewöhnlichen Verdauungsfermente vermögen aus Nitroprussidnatrium Blausäure frei zu machen. Wohl aber entwickelt sich Blausäure, wenn Nitroprussidnatrium einer Kultur des Milchsäurebacillus zugesetzt wird. Also unterliegt Nitroprussidnatrium einer gewissen Gährung im Magen, sei es infolge Vorhandensein von Bakterien oder durch Ausscheidungen der Bauchdrüsen, als deren Prod. Blausäure entsteht. Der Tod tritt also durch Blausäurevergiftung, jedoch mit einigen nur dem Nitroprussidnatrium zukommenden Symptomen ein. *Fl.*

J. A. Muller. Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliummangano-, -kobalti-, -chromi- und -platinocyanid [2]). — Vf. hat die Versuche, zu einer dem Carbonylferrocyankalium entsprechenden Verb. der obigen Metalle zu gelangen, einerseits bei 130° auf 50 Stunden, andererseits bei 70° auf 36 Tage ausgedehnt und gelangt zu dem Resultat: Die Existenz des Kaliumcarbonylmanganocyanids ist zweifelhaft, die der entsprechenden Verbb. der anderen Metalle ausgeschlossen. Die Kaliummangano- und -chromicyanide sind weit unbeständiger in Ggw. von W. als die entsprechenden Eisen-, oder gar Kobalti- und Platinverbb. Die durch doppelte Umsetzung erhaltenen Chromicyanide, besonders der Schwermetalle, lösen sich in verd. Schwefelsäure unter Blausäureentw. wie gewöhnliche Doppelcyanide. *Fl.*

Silicium. Titan. Zirkon. Thor.

Henri Moissan. Über eine neue Darstellungsweise des Siliciumwasserstoffes Si_2H_6 [3]). — Aus dem früher vom Vf. beschriebenen *Lithiumsilicid*, Li_6Si_2 [4]), entsteht beim schwachen Erhitzen in Chlorwasserstoffgas neben den Chloriden von Li und Si nur Wasserstoff; der letztere bildet sich auch ausschließlich bei Einw. von verd. HCl auf Si_2Li_6 als gasförmige Verb. Wenn man dagegen Si_2Li_6 in *konz.* Salzsäure fallen läßt, so bildet sich reichlich der *Siliciumwasserstoff*, Si_2H_6, den man bei — 200° kondensieren kann. *Kpl.*

Emil Baur. Über die Destillation der Kieselflußsäure [5]). — Im Dampf wäss., konz. Kieselfluorwasserstoffsäure ist das Verhältnis $HF : SiF_4$ nicht 2 : 1, wie der reinen Säure entspricht, sondern es ist mehr SiF_4 vorhanden; beim Verdünnen der Säure muß, wie die Gleichgewichtsgleichungen zeigen, die relative Menge von HF zunehmen. Durch Destillationsversuche wurde die Abhängigkeit des Verhältnisses HF/SiF_4 von der Konz. der Säure festgestellt. Für eine Säure von 30,8 Proz.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 638. — [2]) Daselbst, S. 27—31. — [3]) Daselbst, S. 443. — [4]) Daselbst 27 [3], 1203. — [5]) Ber. 36, 4209—4214.

ist es 0,29, für eine 10,55%ige Säure dagegen 5,65; eine Säure von 13,3 Proz. H_2SiF_6 entsendet einen Dampf, in dem $HF:SiF_4 = 2:1$ ist; demnach lösen konz. Säuren beim Verdampfen SiO_2 auf, verdünntere scheiden sie ab. In Lsgg. von H_2SiF_6 ist freie HF nicht vorhanden. Auch im konz. H_2SiF_6 war die Bildung von SiF_4-reicheren Verbb. ($HSiF_5$) nicht nachweisbar. *Kpl.*

E. Baur und A. Glaessner. Die Dampfdichte der Kieselflußsäure[1]). — Zur Dampfdichtebest. der *Kieselflußsäure* wurde die Säure aus $BaSiF_6$ und H_2SO_4 entwickelt und nach der Vol.-Messung ihr Gew. bestimmt. Die Vol.-Messungen erfolgten bei 23°, 31,5° und 42° unter verschiedenen Drucken. Das gefundene Mol. Gew. liegt stets nahe bei 80, während sich für HF 20, für H_2SiF_6 144,4 berechnet; es ist also bei den angegebenen Temperaturen jedenfalls bedeutend mehr als die Hälfte der H_2SiF_6 zerfallen. Der Zerfall schreitet jedoch bei abnehmendem Druck und zunehmender Temperatur nur langsam fort. Die Dissoziation bei 100° ließ sich wegen rechnerischer Schwierigkeiten nicht genau bestimmen; sie beträgt bei 1 atm. wahrscheinlich mehr als zwei Drittel der Gesamtmenge. *Kpl.*

R. S. Hutton. Schmelzung des Quarzes im elektrischen Ofen[2]). — Im Knallgasgebläse läßt sich Quarz nur in kleinem Maßstabe schmelzen, bei Anwendung des elektrischen Lichtbogens tritt leicht eine Rk. zwischen dem Quarz und der Kohle ein. Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch vermeiden, wenn im elektrischen Ofen für eine oxydierende Atmosphäre gesorgt wird. Die in dieser Weise angestellten Versuche lieferten befriedigende Resultate, sowohl mit Graphitformen wie mit Kohletiegeln. — Bei Anwendung von reinem Sand an Stelle von Quarz erhält man eine nur wenig durchsichtige Masse. Die Blasenbildung wird durch hohe Temperatur und lange Erhitzungsdauer eingeschränkt. *Kpl.*

M. Herschkowitsch. Über die Umwandlung des Bergkristalls in den amorphen Zustand[3]). — Infolge seiner Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht findet geschmolzener Quarz vorteilhafte Anwendung in der Optik. Dem Vf. ist es gelungen, für die Optik brauchbaren, d. h. vollständig homogenen Quarz dadurch zu erhalten, daß er von Rissen, Einschlüssen u. s. w. freie Quarzstücke bis auf etwa 500° erwärmt und dann möglichst rasch in einen inzwischen auf Weißglut erhitzten elektrischen Ofen bringt. Dies geschieht, weil Quarz bei 570° einen Sprung in der Ausdehnung aufweist. Das bekannte Milchigwerden des Quarzes rührt von einer Rückverwandlung des amorphen Quarzes in den kristallinischen her und wird durch erhöhte Temperatur beschleunigt. Die Durchlässigkeit des amorphen Quarzes für die brechbarsten ultravioletten Strahlen ist geringer als die des natürlichen Quarzes. Das analoge gilt für Härte, Elastizität und Brechungsexponenten. *L.*

N. Pappadà. Über die Koagulation der colloidalen Kieselsäure[4]). — Lsgg. colloidaler Kieselsäure verschiedener Konz., nach Graham

---

[1]) Ber. 36, 4215—4218. — [2]) Amer. Elektrochem. Soc. 1902; Ref. Chem. Centr. 1903, I, S. 431. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 408—414. — [4]) Gazz. chim. ital. 33, II, 272—276.

durch Dialyse bereitet, wurden auf ihre Koagulierbarkeit durch Lsgg. von KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaJ, $KClO_4$, CsCl, RbCl, LiCl, KCN, K_2CO_3, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $HgCl_2$, $KHSO_4$ geprüft. Aus den Versuchen ergibt sich, daß die Zeit der Koagulation mit steigender Konz. der Salzlsg. abnimmt. Säuren, saure und sauer reagierende Salze zeigen nur bei konz. Lsgg. der SiO_2 koagulierende Wirkung; dagegen koagulieren alle Neutralsalze intensiv, wobei die Zeit, die zur Koagulierung erforderlich ist, mit der Abnahme des Mol. Gew. des Salzes zunimmt. Salze mit alkalischer Rk. zeigen ebenfalls erhebliche Koagulationsfähigkeit. *Kpl.*

Eduard Jordis. Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure. I.[1]). — Die Angaben über die einfachsten Silikate in der Literatur sind sehr widerspruchsvoll; zu einer systematischen Untersuchung derselben mußte zuerst *reine Kieselsäure* beschafft werden. Als Ausgangsmaterial hierfür diente Wasserglas, aus dem durch Salzsäure Kieselsäure gefällt wurde, die durch Säuren von Metallen zu befreien war. Die „gereinigte Kieselsäure" wird in Alkalilauge gelöst, so daß auf 1 SiO_2 1 Na kommt; die Lsg. verd. man, bis sie 3 bis 5 Proz. SiO_2 enthält und fällt sodann die Kieselsäure mit der berechneten Menge Salzsäure. Die gelatinierte Masse wird auf einem Kolatorium mit Wasser behandelt, nochmals mit Salzsäure digeriert und dann säurefrei gewaschen. Die Gallerte enthält rund 95 Proz. W., sonst keine Fremdstoffe. Sie ist nur wenig in W. löslich, doch kann Alkali aus dem Glase die Löslichkeit sehr erhöhen. *Kpl.*

Eduard Jordis und E. H. Kanter. Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure. II.[2]). — *Die sogenannte colloidale gelöste Kieselsäure* wird nach Graham beim Dialysieren der durch Vermischen nicht äquivalenter Mengen von Alkalisilikat und Säure entstehenden Fl. erhalten; sie entsteht auch nach Grimaux durch Kochen von $Si(OCH_3)_4$ mit W. Der Vf. zeigt nun, daß beim Dialysieren stets sehr lange Alkali in der Lsg. verbleibt, und wenn dieses verschwindet, so gerinnt auch die sog. „lösliche" SiO_2 schon bei niedrigen Konz. (etwa 2 Proz.), während Graham Lsgg. von 12 Proz. SiO_2 erhalten haben will; ebenso gerinnen die aus dem Ester erhaltenen Lsgg. schon bei sehr niedrigem SiO_2-Gehalt. Demnach enthält die sog. „colloidale Kieselsäurelsg." überhaupt keine reine Kieselsäure, sondern irgend eine Verb. unbekannter Natur von amphoteren Charakter. Es können also nur bei Gegenwart von Fremdstoffen (Säuren oder Alkalien) größere Mengen SiO_2 in Lsg. bleiben. Sehr verd. reine Lsgg. sind zu erhalten. — Zum Schluß bespricht der Vf. die Frage, ob nicht ähnliche Verhältnisse auch bei anderen sog. Colloiden vorliegen können. *Kpl.*

Eduard Jordis und E. H. Kanter. Beiträge zur Kenntnis der Silikate. I.[3]). — 1. *Alkalisilikate.* Aus den Änderungen des Leitvermögens einer sehr verd. SiO_2-Lsg. bei Zusatz steigender Mengen NH_3 ist auf die Existenz der *Ammoniumsilikate*, $NH_4H.SiO_3$ und $(NH_4)_2SiO_3$ zu schließen. — 2. *Erdalkalisilikate.* Bei der doppelten Umsetzung von Alkalisilikatlsgg. mit Salzen von Ba, Sr und Ca wurden

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 455—460. — [2]) Daselbst **35**, 16—22. — [3]) Daselbst, S. 82—92.

Produkte inkonstanter Zusammensetzung mit Alkali- und Erdalkaligehalt erhalten. Trägt man dagegen in die siedende, möglichst konz. überschüssige Lsg. von Erdalkalihydraten Kieselsäurelsgg., Kieselsäuregallerte oder getrocknete SiO_2 mit mehr als 23 Proz. W. ein, so erhält man stets mehr oder weniger gut kristallisierte *Erdalkalimetasilikate*, $R''SiO_3.H_2O$. Auf diese Weise wurden dargestellt: Ba-Salz: $BaSiO_3.H_2O$; Sr-Salz: $SrSiO_3.H_2O$; Ca-Salz: $CaSiO_3.H_2O$, welche im feuchten Zustande von CO_2 zersetzt werden. — Bei Überschuß von SiO_2 entstehen Gemische. — In Gegenwart von W. können nie Silikate entstehen, die mehr als 1 Mol. $R''O$ auf 1 Mol. SiO_2 enthalten; deswegen werden die durch Schmelzen erhaltenen Prodd. mit mehr Basis durch Wasser zersetzt, indem sich Erdalkali abspaltet. *Kpl.*

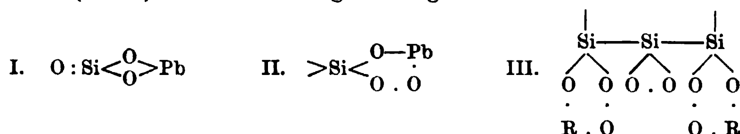
Eduard Jordis und E. H. Kanter. Beiträge zur Kenntnis der Silikate. II.[1]). — *Einwirkung von Erdalkalilaugen auf Kieselsäure mit weniger als 23 Proz. W.* Kocht man konz. Erdalkalilauge mit SiO_2 von weniger als 23 Proz. W., oder verwendet man verd. Laugen, so erhält man nicht Metasilikate (vgl. das vorstehende Ref.), sondern Verbb. sehr wechselnder Zus., die aber stets mehr SiO_2 enthalten als die Metasilikate. Ein Teil dieser Verbb. sind als chemische Individuen anzusprechen; in anderen Fällen scheinen Gemische vorzuliegen. Mit großer Regelmäßigkeit tritt bei den Ba-Salzen ein W.-Gehalt von 10 Proz., bei den Sr-Salzen ein solcher von 15 Proz. auf. *Kpl.*

Eduard Jordis und E. H. Kanter. Beiträge zur Kenntnis der Silikate. III.[2]). — Die synthetisch dargestellten Erdalkalisilikate (vgl. das vorstehende Ref.) erleiden beim Kochen mit W. Zers. Verfolgt wurde dieser Vorgang in der Weise, daß das Silikat mit W. gekocht und der verbleibende Rest mit immer neuen Wassermengen behandelt wurde, wobei sowohl die jeweiligen Rückstände als auch die Laugen analysiert wurden. Beim ersten Auslaugen von $BaSiO_3.H_2O$ verblieb meist $BaO.(SiO_2)_2$; weiterhin verlief die Zers. so, daß die absolute Löslichkeit des Rückstandes abnahm, während in den Laugen das Verhältnis $BaO:SiO_2$ dauernd stieg und dementsprechend in den Bodenkörpern fiel. Aus den Laugen schieden sich bisweilen kristallisierte, bisweilen (durch Alkohol) amorphe Stoffe ab, z. B. (kristallisiert) $BaO.(SiO_2)_6$ und $BaO(SiO_2)_3$. — Die Zers. verläuft verschieden, wenn man eine bestimmte Wassermenge einmal in einer Portion und das andere Mal in mehreren Portionen auf das Silikat einwirken läßt. — Beim Strontiumsilikat wurden ähnliche Resultate erhalten wie beim $Ba(SiO_3)H_2O$; beim Calciumsilikat ergaben sich ganz unregelmäßige Zahlen. — Auch die Einw. von HCl und CO_2, sowie von Wasserdampf auf die trockenen Metasilikate wurde untersucht. *Kpl.*

C. Simmonds. Die Konstitution einiger Silikate[3]). — Beim Erhitzen der Silikate von Pb, Cu, Fe, Co und Ni auf Rotglut im Wasserstoffstrome findet allgemein die Reduktion so statt, daß auf ein Metallatom 1 O abgegeben wird. Einige natürliche eisenhaltige Silikate zeigten abweichendes Verhalten, indem sie entweder gar keinen oder weniger O abgaben; die reduzierten Rückstände scheinen kein Metall

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 148—153. — [2]) Daselbst, S. 336—346. — [3]) Chem. News 88, 267—268; Chem. Soc. J. 83, 1449—1469.

im elementaren Zustande zu enthalten. — Diese Tatsachen hält der Vf. für unvereinbar mit den üblichen Konstitutionsformeln der Silikate, z. B. I.; denn hier sollte man wegen der Gleichstellung der beiden an Pb gebundenen O annehmen, daß bei der Reduktion beide eleminiert würden (? Ref.). Der Vf. schlägt deswegen II. vor.



Allgemein nimmt er an, daß in den Silikaten die Si-Atome direkt, nicht durch O verbunden seien, so daß z. B. die Struktur III aufträte, bei der die freien Valenzen entweder durch einwertige Radikale abgesättigt oder zu Ringschlüssen verwendet werden können. *Kpl.*

B. Sjollema. Trennung von Quarz und amorpher Kieselsäure[1]). — Zur Trennung des *Quarzes* von *Kieselsäure* eignet sich bei der Bodenuntersuchung eine Lsg. von *Diäthylamin* besser wegen ihres nicht zu tiefen Sdp. als eine Lsg. von Methylamin. Die gesamte amorphe SiO_2 wird beim längeren Kochen mit einer 33%igen Diäthylaminlsg. fast vollständig gelöst; langsamer wirkt eine 16,5%ige Lsg. Der Quarz wird gar nicht angegriffen. *Thonerdehydrat* und *amorphes Aluminiumsilikat* werden durch 5%ige NaOH, 10%ige Na_2CO_3 und 16,5%ige Diäthylaminlsg. erheblich gelöst. Durch 5%ige NaOH lassen sie sich bei wiederholter Behandlung vollständig in Lsg. bringen. *Kpl.*

F. P. Veitch. Über die colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Phosphorsäure und Kieselsäure[2]). — Die colorimetrische Methode von Lepierre[3]) zur Phosphorsäurebestimmung (mit Molybdänmischung) sollte auf ihre Anwendbarkeit für Drainagewässer und Bodenextrakte untersucht werden; hierbei zeigte sich zunächst, daß Trübungen, organische Stoffe, Ammonsalze, Eisensalze u. a. die Best. beeinflussen, so daß sie zu beseitigen sind. Da Kieselsäure eine der P_2O_5 analoge Färbung gibt, so wird bei dem endgültig festgestellten Verfahren zuerst die Summe von SiO_2 und P_2O_5 bestimmt, sodann die SiO_2 entfernt und die P_2O_5 allein bestimmt. Es sind zahlreiche Vorsichtsmaßregeln einzuhalten, wenn die Resultate zuverlässig sein sollen. *Kpl.*

W. F. Hillebrand. Moderne Methoden der Gesteins- und Mineralanalyse[4]). — Ohne prinzipiell Neues zu bringen, gibt der Vf. eine vollständige Übersicht über die Analyse von Silikaten, wobei diejenigen Methoden, die heute als die zuverlässigsten zu betrachten sind, besonders hervorgehoben und näher geschildert werden. Neben SiO_2 werden folgende Elemente und Gruppen berücksichtigt: Ti, P, Zr, Al, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, Cr, V, Mn, seltene Erden Ca, Sr, Ba, Mg, S, SO_3, H_2O, F, K, Na, Li, CO_2. — Auch die Bereitung einwandfreier Proben mit Hilfe des Polarisationsmikroskops und schwerer Fl. wird näher besprochen. —

[1]) J. f. Landw. **50**, 371—374. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 169—184. — [3]) Bull. soc. chim. **15**, 1213; JB. f. 1896, S. 2071. — [4]) J. Frankl. Inst. **155**, 109—126 u. 181—194.

Für die praktische Ausführung von Silikatanalysen ist die Arbeit sehr wertvoll. *Kpl.*

A. Leclère. Vereinfachung der Silikatanalyse durch Anwendung von Ameisensäure[1]). — Das durch Schmelzen mit Basen aufgeschlossene Silikat wird mit heißem W. und soviel Ameisensäure behandelt, daß die Fl. schließlich 5 Proz. der letzteren enthält. Hierauf erwärmt man zwei Tage auf 100°, filtriert ohne weiteres die völlig ausgeschiedene SiO_2 und TiO_2 ab und fällt aus dem Filtrat mit NH_3 Aluminium und Eisen; der Niederschlag ist gut filtrierbar. *Kpl.*

Th. Schloesing père. Über die mechanische Bodenanalyse[2]). — Zur Trennung feiner Sande in Bodenarten nach ihrer Korngröße wird der mit verd. HNO_3 und NH_3 behandelte Boden in einem cylindrischen Gefäß aufgeschlämmt, sodann werden die in bestimmten Zeitintervallen abgesetzten Mengen des Sandes ihrem Gewichte nach bestimmt. Es bestehen nämlich, wie durch Rechnung gezeigt wird, zwischen den Gewichten der Bodensätze (in bestimmten Zeiträumen) und den Gewichten der Sandarten bestimmter Korngröße feste Beziehungen, so daß aus den ersteren Gewichten die letzteren berechnet werden können. Voraussetzungen hierfür sind: völlige Bewegungsfreiheit der einzelnen Teilchen, gleichmäßige Verteilung derselben, absolute Ruhe der Fl. und gleichfömige abwärtsgerichtete Bewegung. Daß diese Bedingungen zu erfüllen sind, wird experimentell gezeigt. *Kpl.*

Th. Schlösing père. Über die mechanische Bodenanalyse[3]). — Zur Ausführung der früher (vgl. das vorstehende Ref.) beschriebenen Klassifizierung feiner Sande bedient sich der Vf. eines mit Heber versehenen, unten in einen Rohrstutzen auslaufenden cylindrischen App., aus dem nur Fl. austritt, wenn man in den Heber W. eintreten läßt. Hierdurch kann man den Bodensatz in bestimmten Zeitintervallen aus dem Gefäß entfernen. Das Ablassen der Fl. kann auch automatisch geschehen. *Kpl.*

M. Blix. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrabromid bei Gegenwart von $AlBr_3$; Entstehung von Siliciumsulfoharnstoff, $SiS(NH_2)_2$, aus dem Siliciumsulfobromid, $SiSBr_2$[4]). — Trockener H_2S wirkt auf $SiBr_4$ beim Sdp. (150,8°) nur in Gegenwart von $AlBr_3$ ein; es entsteht *Siliciumsulfobromid*, $SiSBr_2$, das vom unveränderten $SiBr_4$ durch Dest. zu trennen ist. Es kristallisiert in farblosen Tafeln, Smp. 93°, $Sdp_{18,3}$: 150°, ll. in CS_2 und anderen organischen Fll., wird von W. zersetzt. — $SiSBr_2$ in Benzol wird durch NH_3 in *Siliciumsulfoharnstoff*, $SiS(NH_2)_2$, übergeführt; rein weißes, amorphes Pulver von basischen Eigenschaften; wird von fl. NH_3 oberhalb 0° angegriffen, indem *Siliciumimid* — jedoch nie rein — entsteht. — Den Smp. des reinen $SiBr_4$ hat der Vf. stets zu +5° beobachtet; $Sdp_{751,4}$: 150,8°. *Kpl.*

M. Blix und W. Wirbelauer. Über das Siliciumsulfochlorid, $SiSCl_2$, Siliciumimid, $Si(NH)_2$, Siliciumstickstoffimid (Silicam), Si_2N_3H, und den Siliciumstickstoff, Si_3N_4[5]). — Beim längeren Durchleiten eines Gemisches der Dämpfe von $SiCl_4$ und H_2S durch ein glühendes Rohr entsteht *Siliciumsulfochlorid*, $SiSCl_2$, große, farblose Tafeln aus CS_2,

[1]) Compt. rend. **137**, 50—51. — [2]) Daselbst **136**, 1608—1613. — [3]) Daselbst **137**, 369—374. — [4]) Ber. **36**, 4218—4220. — [5]) Daselbst, S. 4220—4228.

Smp. 75°, $Sdp_{22,5}$ 92°; wird von W. in SiO_2, HCl und H_2S zersetzt; zerfällt bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Siliciumdisulfid*, SiS_2 und $SiCl_4$. Dies SiS_2 ist sehr reaktionsfähig und gibt mit flüssigem NH_3 (noch S-haltiges) $Si(NH)_2$, welches gleichfalls nicht ganz rein, auch aus $SiSCl_2$ und NH_3 gebildet wird. Das *Siliciumimid*, $Si(NH)_2$, entsteht dagegen in reinem Zustande durch Einwirkung von flüssigem NH_3 auf $SiCl_4 . 6 NH_3$; es ist ein lockeres, weißes Pulver, das durch W. zersetzt wird; es bildet Salze, z. B. $Si(NH)_2 . 2 HCl$. Erhitzt man $Si(NH)_2$ auf 900°, so entsteht *Siliciumstickstoffimid*, Si_2N_3H, ein geruch- und geschmackloses, rein weißes, durch W. nicht mehr zerlegbares Pulver; erhitzt man $Si(NH)_2$ auf 1200 bis 1400°, so bildet sich unter Ammoniakabspaltung *Siliciumstickstoff*, Si_3N_4. *Kpl.*

Em. Vigouroux und Hugot. Über das Amid und das Imid des Siliciums [1]). — In einem H-förmigen Gefäß ließen die Vf. bei — 50° auf trockenes $SiCl_4$ trockenes Ammoniakgas einwirken, wobei große Wärmemengen entwickelt wurden und ein weißes, amorphes Pulver entstand. Dies wurde mit flüssigem NH_3 vielfach ausgewaschen, indem das letztere durch Glaswolle im Verbindungsrohr beider Schenkel abfiltriert und sodann aus dem zweiten Schenkel in den ersten zurückdestilliert wurde. Das ausgewaschene Produkt ist nur unterhalb 0° beständig; es ist normales *Siliciumamid*, $Si(NH_2)_4$; weißes, amorphes Pulver, in fl. Ammoniak unlöslich; wird durch W. in SiO_2 und NH_3 zerlegt. — Beim Verdampfen des zum Auswaschen verwendeten NH_3 verbleibt ein bei + 7° schmelzender, weißer Rückstand: $NH_4Cl . 3 NH_3$ [2]), sehr leicht in fl. NH_3 löslich. — Oberhalb 0° gibt das Siliciumamid Ammoniak ab und geht in *Siliciumimid*, $Si(NH)_2$, über; die Zers. ist bei 120° vollständig. Das Imid ist amorph; es zersetzt sich nicht, wenn man es im Vakuum bis fast zum Schmelzen des Glasrohres erhitzt; mit W. gibt es SiO_2. Die Umwandlung zwischen Amid und Imid ist nicht umkehrbar. *Kpl.*

Die Herstellung von „Siloxicon" zu Niagara-Falls, N.-Y. [3]). — Von Acheson (Amer. Pat. Nr. 722902 und 722903) werden neuerdings im elektr. Ofen Verbb. zwischen Si, O und C hergestellt, die etwa nach den Formeln Si_2C_2O, Si_7C_7O zusammengesetzt sind und als „Siloxicon" bezeichnet wurden. Zur Darstellung wird Kieselerde mit einer zur vollständigen Reduktion nicht ausreichenden Kohlenmenge elektrisch erhitzt; es darf die Temperatur jedoch nicht zu hoch steigen. — Die Verbb. „Siloxicon" zeichnen sich durch hochfeuerfeste Eigenschaften aus, sind in Eisen unlöslich und werden von basischen oder sauren Schlacken nicht angegriffen. Sie lassen sich auch bequem in beliebige Form bringen. *Kpl.*

P. Lebeau. Über die Bestandteile der siliciumhaltigen, elektrometallurgischen Produkte [4]). — In einer großen Anzahl von Fällen wurde die Einwirkung von Metallen auf *Kupfersilicid* bei hohen Temperaturen studiert. Eine Reihe von Metallen (Ag, Zn, Sn, Al) bildet

---

[1]) Compt. rend. **136**, 1670—1672. — [2]) Troost, daselbst **92**, 715; JB. f. 1881, S. 180. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 635—636. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 641—642.

Cu-Legierungen und Si wird frei; andere Metalle dagegen bilden Silicid. Auf diesem Wege konnten die folgenden Silicide erhalten werden:

$SiFe_2$	$SiCo_2$	$SiMn_2$	$SiCr_3$
$SiFe$	$SiCo$	$SiMn$	$SiCr_2$
Si_2Fe	Si_2Co	Si_2Mn	Si_2Cr_3
			Si_2Cr.

(Über die einzelnen Silicide ist vom Vf. in den Compt. rend. und dann Ann. chim. phys. vielfach berichtet worden. Ref.) *Kpl.*

A. Jorissen. Eine empfindliche Reaktion auf Titan. — Vorkommen von titanhaltigen Verbindungen im kohleführenden Boden bei Lüttich [1]). — Wenn man eine titanhaltige Verb. mit $KHSO_4$ an einem Platindraht zu einer Perle zusammenschmilzt und diese in eine Lsg. von Salicylsäure in konz. H_2SO_4 bringt, so entsteht eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung, die durch das *Titan* bedingt ist. Die Rk. wird durch *Cer* und die meisten anderen Elemente nicht beeinträchtigt; sie ist nicht ausführbar, wenn *Vanadin*, *Molybdän* oder *Wolfram* vorhanden ist. — Mit Hilfe dieser Rk. gelang es in verschiedenen Mineralien und Sanden, sowie in Aschen und Flugstaub von Kohlen aus der Gegend von Lüttich Titan nachzuweisen. *Kpl.*

J. Watson Bain. Die Bestimmung des Titans [2]). — Der Vf. hat eine ganze Reihe von bekannten Methoden zur Trennung des Titans von anderen Elementen auf ihre Genauigkeit und ihre technische Anwendbarkeit untersucht. Die relativ besten Resultate wurden erhalten mit dem Verfahren von Baskerville [3]): Schmelzen des Materiales mit $KHSO_4$, Lösen der Schmelze, Ausfällen der Hydroxyde von Ti bzw. Al und Fe mit NH_3, Lösen derselben in HCl und Neutralisieren der Fl. mit NH_3, Einleiten von SO_2 und Kochen, wobei das Titan ausfällt. — Gegenwart von P_2O_5 verursacht große Schwierigkeiten. *Kpl.*

Otto Ruff und Richard Ipsen. Über das Titantetrafluorid [4]). — Aus der *Titanfluorwasserstoffsäure*, H_2TiF_6, ist auf keine Weise das *Titantetrafluorid* zu erhalten; dagegen entsteht es leicht 1. aus Titan und Fluor; 2. aus Titan und Fluorwasserstoff; 3. aus Titantetrachlorid und Fluorwasserstoff, wenn Feuchtigkeit absolut ausgeschlossen wird. Rk. 3 erfolgt am besten bei 100 bis 120°. *Titantetrafluorid* schmilzt und siedet erst oberhalb 400°; es bildet eine weiße, harte, durchscheinende Masse. Dies ist auffallend, da sonst die Fluoride der Metalloide niedrigeren Smp. und Sdp. haben als die Chloride, während bei Metallen das Umgekehrte stattfindet. Mit W. gibt TiF_4 die Verb. $TiF_4 . 2H_2O$; mit A. $TiF_4 . C_6H_5 . OH$. Bei gewöhnlicher Temp. nimmt $TiFl_4$ 4 Mol. NH_3, bei 120° 2 Mol. NH_3 auf; $TiF_4 . 2NH_3$ ist unzersetzt sublimierbar. Mit Pyridin gibt $TiFl_4$ das weiße, kristallisierte $TiF_4 . C_5H_5N$. Mit $POCl_3$ reagiert TiF_4 unter Bildung von $TiCl_4$ und POF_3. $TiCl_4$ und $POCl_3$ bilden die Verb. $TiCl_4 . 2POCl_3$. Smp. 107°. Sdp. 138°. *Kpl.*

Edmund Knecht und Eva Hibbert. Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse [5]). — Ferrisalze lassen sich mit Titantri-

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1903, S. 902—907. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1073—1091. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **19**, 419; JB. f. 1894, S. 2533. — [4]) Ber. **36**, 1777—1783. — [5]) Daselbst, S. 1549—1555.

chlorid direkt titrieren. — *Azoverbindungen* werden in saurer Lsg. durch $TiCl_3$ glatt reduziert, indem auf eine Azogruppe 4 Mol. Trichlorid verbraucht werden; der Farbstoff dient als eigener Indikator. Bei Nitrokörpern werden auf eine NO_2-Gruppe 6 Mol. Trichlorid verbraucht; doch ist direkte Titration hier unzweckmäßig, vielmehr versetzt man mit überschüssigem $TiCl_3$ und titriert mit Ferrisalz zurück. *Kpl.*

Edmund Knecht. Das Titansesquioxyd und dessen Salze als Reduktionsmittel[1]). — Lsgg. von *Titantrichlorid*, $TiCl_3$, erhält man durch Reduktion stark salzsaurer Tetrachloridlösungen mit Sn oder Zn. Aus der im Handel erhältlichen Trichloridlsg. kann man das feste Salz durch Eindampfen in vacuo als violette, in W. und A. ll. Nadeln erhalten. Das Trichlorid übertrifft Zinnchlorür an Reduktionsvermögen sowohl bei anorganischen wie bei organischen Stoffen. Wie das Trichlorid ist auch das *Titansesquisulfat* und das *Titansesquioxyd* zu verwenden, letzteres besonders bei Reduktionen in neutraler Lsg., wo das Reduktionsmittel nicht in Lsg. gehen soll. *Kpl.*

D. P. Smith. Über die Einwirkung von Titansäureanhydrid auf Natriumcarbonat[2]). — In der Schmelze äquivalenter Mengen von TiO_2 und Na_2CO_3 stellt sich ein Gleichgewicht her, das hauptsächlich vom Druck der CO_2 abhängt. Ist dieser — wie an freier Luft — fast gleich Null, so erhält man schließlich reines Na_2TiO_3. Erhitzt man aber bei 900 bis 1100° in einer CO_2-Atmosphäre von 1 Atm. Druck, so stellt sich folgendes Gleichgewicht ein: $0{,}29\,Na_2CO_3 + 0{,}29\,TiO_2 \rightleftarrows 0{,}71\,Na_2TiO_3 + x\,CO_2$, das von der Temperatur nur wenig abhängig ist; das Gleichgewicht ist von beiden Seiten zu erreichen. Unter analogen Bedingungen erhält man mit Ka_2CO_3 das Gleichgewicht $0{,}65\,K_2CO_3 + 0{,}65\,TiO_2 \rightleftarrows 0{,}35\,K_2TiO_3 + CO_2$. Na_2SiO_3 wird von CO_2 unter 1 Atm. bis gegen 1000° nicht merklich angegriffen. — Von ZrO_2 wird aus Na_2CO_3 noch weniger CO_2 ausgetrieben als durch TiO_2; ThO_2 vermag Na_2CO_3 überhaupt nicht merklich zu zersetzen. *Kpl.*

E. Wedekind. Über colloidales Zirkonium[3]). — *Zirkondioxyd* kann nach dem Goldschmidtschen Verfahren durch Aluminium sowie auch durch Erhitzen mit Mg red. werden. Wird das bei letzterem Verfahren erhaltene schwarze Reduktionsprod. mit HCl behandelt, so geht beim Auswaschen mit W. ein Teil des Zr in colloidalem Zustande mit tiefblauer Farbe durchs Filter. Behandelt man nochmals mit HCl, so erhält man später durch W. wieder eine blaue Lsg. u. s. w. Die blaue colloidale Zr-Lsg. wird durch Elektrolyte nicht gefällt, wohl aber durch Wasserstoffsuperoxyd, das selbst durch das Colloid nicht zersetzt wird. Durch H_2O_2 erhält man das Zr als Gel in schwärzlichen Flocken von grünlichem Oberflächenschimmer; mit Sicherheit allerdings ist der colloidale Stoff noch nicht als reines, elementares Zr charakterisiert. — Die colloidale Lsg. ist im durchfallenden Lichte klar, im auffallenden trübe. Die „periodische" Bildung des Colloids kann durch successive Zersetzung einer ZrMg-Legierung erklärt werden. *Kpl.*

---

[1]) Ber. **36**, 166—169. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 332—336. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 630—633.

Alfred Mandl. Über komplexe Zirkonverbindungen[1]. — Das Ziel der Untersuchung war, festzustellen, mit welchen von den bekannteren organischen Verbb. das Zirkon sich zu Komplexsalzen zu vereinigen vermag. Es wurde deswegen zuerst das Verhalten der Zirkonnitratlsgg. zu den Salzen organischer Säuren und zu mehrwertigen Alkoholen und Phenolen qualitativ untersucht, wobei es als Kriterium für Komplexbildung galt, wenn die in überschüssige Lsg. der organischen Verb. einfließende Zr-Lsg. entweder keinen Niederschlag bewirkte oder wenn sich der Niederschlag wieder löste. Mit einer Reihe von organischen Stoffen, bei denen sich Komplexbildung hatte konstatieren lassen, wurden nun die Komplexsalze im festen, kristallisierten Zustande dargestellt, meist durch Einwirkung von Zirkoncarbonat auf das betreffende saure K-Salz der betreffenden (sauren) Verb. Im allgemeinen zeichnen sich diese komplexen Verbb. nicht durch Kristallisationsfähigkeit aus. Dargestellt wurden: *Zirkonkaliumoxalat*, $Zr(C_2O_4K)_4 . 5 H_2O$, monokl. Prismen; *Zirkonammoniumoxalat*, $Zr(C_2O_4NH_4)_4 . 6 H_2O$; *Zirkonkaliummalonat*, $Zr(CO_2.CH_2.CO_2K)_4 . 11 H_2O$, zerfließlich; *Zirkonkaliummaleïnat*, $Zr(CO_2.CH:CH.CO_2K)_4 . H_2O$; *Zirkonkaliumglycolat*, $ZrK_4(C_2H_3O_3)_8 . 3 H_2O$; *Zirkonkaliummalat*, $ZrK_3(C_4H_4O_6)C_4H_6O_4 . 4 H_2O$; *Zirkonkaliumtartrat*, $Zr_3K_4(C_4H_2O_6)_4 . 10 H_2O$; *Zirkonkaliumcitrat*, $ZrC_6H_4O_7 . K_3C_6H_5O_7 . 9 H_2O$, Nadeln; *β-resorcylsaures Zirkonkalium*, $ZrK_2(C_7H_4O_4)_3 . 4 H_2O$. Gallussaures Zirkonkalium ließ sich nicht isolieren; mit Phtalsäure bildete sich kein Komplexsalz. Der Grad der Komplexität ist sehr verschieden; ein Teil der Verbb. wird bereits durch W. gespalten, andere werden durch Ammoniak und die stabilsten endlich erst durch Kalilauge zersetzt. — Zur Bildung von Doppel- oder Komplexsalzen sind einbasische Carbonsäuren nicht befähigt; es sind hierfür mindestens zwei Carboxylgruppen in benachbarter Stellung erforderlich; sehr zur Komplexbildung neigen die fetten Oxycarbonsäuren, die die stabilsten Verbb. liefern. Bei den untersuchten mehrwertigen Alkoholen und Phenolen werden stabile Komplexe nur gebildet, wenn zwei benachbarte Hydroxyle vorhanden sind. Ketonsäuren sind wenig zur Komplexbildung geneigt. *Kpl.*

Siemens und Halske. Über die Darstellung von Thoriummetall. — Vgl. diesen JB., S. 489. *Bdl.*

A. Rosenheim, V. Samter und J. Davidsohn. Über Verbindungen des Thoriums[2]. — I. *Thoriumchloride.* Aus vollständig mit $Th(OH)_4$ abgesättigter alkoh. Salzsäure kristallisiert *Thoriumoxychlorid*, $Th(OH)_2Cl_2 . 5 H_2O$, Nadeln, ll. in W. und A. Bisweilen erhält man Blättchen von $Th(OH)Cl_3 . 7 H_2O$. Aus den Laugen der Oxychloride kristallisiert *Thoriumtetrachlorid*, $ThCl_4 . 8 H_2O$, in Nadeln oder $ThCl_4 . 9 H_2O$, beide hygroskopisch, ll. in W. und A. — *Chinolinthoriumchlorid*, $(C_9H_7N)_2H_2ThCl_6$, sehr hygroskopisch. — II. *Thoriumbromide. Thoriumoxybromid*, $Th(OH)_2Br_2 . 4 H_2O$, aus Alkohol. — *Thoriumoxybromid*, $Th(OH)Br_3 . 10 H_2O$, Kristallblätter. — Aus den Mutterlaugen der Oxybromide kristallisiert *Thoriumtetrabromid*, $ThBr_4 . 10 H_2O$. — III. *Jodide.* Aus alkoh. HJ kristallisiert zuerst *Thoriumoxyjodid*, $Th(OH)J_3 . 10 H_2O$, sodann *Thoriumjodid*, $ThJ_4 . 10 H_2O$, in langen

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 37, 252—302. — [2] Daselbst 35, 424—453.

Nadeln. — IV. *Fluoride.* Die Charakterisierung dieser Stoffe ist wegen ihrer Unlöslichkeit nicht möglich. Analysiert wurden die *Thoriumdoppelfluoride:* $K_2ThF_6 . 4H_2O$, $KTh_2F_9 . 6H_2O$, $KThF_5 . H_2O$, $KThF_5$ und $RbThF_5 . 3H_2O$. — V. *Thoriumdoppelsulfate. Kaliumthoriumsulfat*, $K_4Th(SO_4)_4$. — *Natriumthoriumsulfat*, $Na_2Th(SO_4)_3 . 12H_2O$ oder $4H_2O$. *Ammoniumthoriumsulfat*, $(NH_4)_4Th(SO_4)_4 . 2H_2O$ und $(NH_4)_8Th(SO_4)_6 . 2H_2O$; letzteres bildet große Tafeln, scheidet beim Erwärmen kein Thorsulfat ab, wie die anderen Doppelsulfate. Gelegentlich wurden erhalten $(NH_4)_2Th(SO_4)_3 . 4H_2O$. — VI. *Thoriumdoppelcarbonate. Natriumthoriumcarbonat*, $Na_6Th(CO_3)_5 . 12H_2O$. *Kaliumthoriumcarbonat*, $K_6Th(CO_3)_5 . 10H_2O$. *Ammoniumthoriumcarbonat*, $(NH_4)_2Th(CO_3)_3 . 6H_2O$. *Thalliumthoriumcarbonat*, $Tl_6Th(CO_3)_5$. — VII. *Thoriumdoppeloxalate. Kaliumthoriumoxalat*, $K_4Th(C_2O_4)_4 . 4H_2O$. *Natriumthoriumoxalat*, $Na_4Th(C_2O_4)_4 . 6H_2O$. — VIII. *Thoriumdoppeltartrate.* Es existieren zwei Verbindungsreihen, die sich von der komplexen *Thoriumdiweinsäure* und *Thoriummonoweinsäure* abeiten. K-Salze: 1. $ThO{=}(C_4H_4O_6K)_2 . 8H_2O$. 2. $K_2(ThO)C_4H_2O_6 . 4H_2O$. — NH_4-Salze: 1. $ThO:(C_4H_4O_6NH_4)_2 . 3H_2O$. — 2. $(NH_4)_2(ThO)C_4H_2O_6 . 4H_2O$. — Na-Salz: $ThO:(C_4H_4O_6Na)_2 . 8H_2O$. — Th-Salz: $Th[ThO(C_4H_4O_6)_2]_2 . 20H_2O$. Durch Alkalien ist in den Tartraten das Thorium nicht fällbar. Zum Teil sind diese Salze gut kristallisiert, zum Teil Krusten; an den Lsgg. wurde die optische Drehung bestimmt. IX. *Thoriumdoppelmalate* sind nicht kristallisierbar. *Kaliumthoriummalat*, $ThO:(C_4H_4O_5K)_2 . 4H_2O$. — *Natriumthoriummalat*, $ThO:(C_4H_4O_5Na)_2 . 6H_2O$. — *Ammoniumthoriummalat*, $ThO:(C_4H_4O_5NH_4)_2 . 4H_2O$. Ihre optische Drehung wurde bestimmt. Das Th ist in ihnen durch Alkali fällbar. — X. *Verbb. des wasserfreien Thoriumchlorids mit organischen sauerstoffhaltigen Körpern. Thoriumchlorid-Äthylalkohol*, $ThCl_4 . 4C_2H_5 . OH$, große, hygroskopische Kristalle. *Thoriumchlorid-Acetaldehyd*, $ThCl_4 . 2CH_3 . CHO$, weiße Kristallnadeln. *Thoriumchlorid-Zimtaldehyd*, $ThCl_4 . 2C_6H_5 . CH:CH . CHO$, gelbe Nadeln. *Thoriumdibenzoyldichlorid* aus $ThCl_4$ und Benzaldehyd. $Th(C_6H_5 . CO)_2Cl_2$. *Thoriumchlorid-Aceton*, $ThCl_4 . 2CH_3 . CO . CH_3$, durchsichtige Tafeln. — $ThCl_4$ reagiert nicht mit Monocarbonsäuren, Polycarbonsäuren und Estern. Oxyester bilden atomistische Verbb. *Trichlorothoriumsalicylsäuremethylester*, $ThCl_3 . OC_6H_4CO_2CH_3$, große Kristalle. *Trichlorothoriumsalicylaldehyd*, $ThCl_3 . O . C_6H_4CHO$, kleine, weiße Kristalle. *Kpl.*

Zinn.

C. Gustav Luis. Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weißblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie. [D. R.-P. Nr. 142433][1]). — Zur elektrolytischen Entzinnung von Weißblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie werden in einer Salzlsg. (Soole, Seewasser) nach Art eines galvanischen Elementes die Weißblechabfälle als Anoden und als Kathoden Kohlenkörper verwandt, wobei nach Schließung des Stromkreises die Hauptmenge des Zinns von den Blechabfällen in den Elementen selbst

[1]) Patentbl. 24, 1043.

abgeschieden wird, während der Rest in einem alkalischen Entzinnungsbade gewonnen wird, zu dessen Speisung der von den Elementen während der Zinnabscheidung gelieferte elektrische Strom verwendet werden kann. *Op.*

L. und G. Campredon. Analyse von Handelszinn[1]). — In der ersten Probe wird — nach bekannten Methoden — *Blei*, *Eisen*, *Mangan* und *Zink* bestimmt, in der zweiten *Arsen*, *Antimon* und *Kupfer*. Außerdem ist noch der Gehalt an *Schwefel*, *Phosphor*, *Wolfram* und SnO_2 festzustellen. *Kpl.*

Juan Fagès. Die Verwendung des Nitroprussidnatriums zum Nachweis von Zinnoxydulsalzen[2]). — Bei Zusatz von Nitroprussidnatriumlsg. zu einer verd. alkalischen Stannosalzlsg. entsteht eine beständige, graurote Färbung, die durch wenig HCl in Blau umschlägt, durch viel HCl zum Verschwinden gebracht wird. Versetzt man die entfärbte Lsg. mit Ferricyankalium, so entsteht ein Niederschlag von Turnbulls Blau. Die Rk. ist in der Kälte auszuführen. *Kpl.*

A. J. J. Vandevelde. Über den Nachweis und die Bestimmung von Zinn in Nahrungsmitteln[3]). — Zur Best. von Sn in gewissen Backwaren wird die Substanz mehrfach mit HNO_3 (D. 1,4) behandelt, bis alle organische Materie gelöst ist. Die gebildete SnO_2 scheidet sich neben SiO_2 aus; sie wird nach dem Einengen der Fl. und nach nochmaliger Verdünnung mit W. abfiltriert, durch NH_4F von der SiO_2 befreit und sodann gewogen. *Kpl.*

James Walker. Qualitative Trennung von Arsen, Antimon und Zinn[4]). — Die beschriebene Methode ist besonders dadurch charakterisiert, daß das Zinn *zuerst* vom Antimon und Arsen getrennt wird. — Löst man die Sulfide von As, Sb und Sn in Ätznatron und kocht sie dann mit Natriumsuperoxyd, so erhält man schließlich eine Lsg. von Arsenat, Antimonat und Stannat; aus dieser wird $Sn(OH)_4$ als schwache Säure durch Ammonsalze beim Kochen ausgefällt. As und Sb können durch Schwefelwasserstoff nach Bunsen getrennt werden. — Um vorhandenes Stannosulfid zu lösen, ist Zusatz von Ammonpolysulfid zum Ätzalkali erforderlich. — Mercurisulfid löst sich in Ggw. der Sulfide der Arsengruppe in Ätzalkali; es wird jedoch bei der Oxydation mit Natriumsuperoxyd wieder ausgefällt. *Kpl.*

A. Kolb. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Sulfosalze von Zinn, Antimon und Arsen[5]). — Fügt man zur erwärmten Lsg. von Sn-, Sb- oder As-Sulfid in Schwefelammon oder Schwefelnatrium Wasserstoffsuperoxyd, so tritt zuerst eine tiefgelbe Farbe ein, die bei weiterem Zusatz verschwindet. Nach vollendeter Oxydation ist das As als Pentoxyd in Lsg.; das oxydierte Antimon fiel beim Kochen mit Ammonsalzen nicht aus; aus den Sulfostannatlsgg. dagegen schied sich beim Kochen mit NH_4-Salzen alles Sn als $Sn(OH)_4$ aus. — Aus Gemischen von Sn und Sb wurde durch NH_4-Salze jedoch antimon-

---

[1]) Monit. scientif. [4] **17**, 889—890. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. **7**, 442—444. — [3]) Handelingen van het zesde Vlaamsch Natuur en Geneeskundig Congress, gehouden te Kortrijk op 28. September 1902; Ref. Chem. Centr. 1903, I, 670. — [4]) Chem. Soc. J. **83**, 184—187. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1034—1035.

haltiges Zinn gefällt. — Die beschriebenen Versuche sind unabhängig von Walker (vgl. das vorstehende Ref.) ausgeführt. *Kpl.*

F. Henz. Beitrag zur Kenntnis der Trennung von Antimon und Zinn mittels Oxalsäure [1]). — Gegenstand der Untersuchung war die Clarke-Rössingsche Methode zur Trennung von Sb und Sn, die darauf beruht, daß aus konz. oxalsauren Lsgg. durch H_2S das Sn nicht ausgefällt wird. Es wurde jedoch nicht nur die Trennungsmethode nachgeprüft, sondern auch die bekannteren Bestimmungsmethoden für die beiden Metalle sorgfältig studiert. Die Arbeit enthält ein reiches, schätzbares Material für die analytische Behandlung der genannten Metalle. Folgendes sind die Hauptergebnisse: Die Best. des *Antimons* als Trisulfid übertrifft alle anderen Methoden an Genauigkeit und Schnelligkeit; auch die Best. als Tetroxyd ist gut und ebenso läßt sich das Metall elektrolytisch aus Alkalisulfidlsgg. unter Anwendung von Natriumsulfit oder Kaliumcyanid als Reduktionsmittel vollständig abscheiden. *Zinn* wird am zweckmäßigsten aus oxalsaurer Lsg. nach Classen elektrolytisch abgeschieden; aus Ammonsulfid kann man es elektrolytisch nicht bestimmen. Die *Trennung von Zinn und Antimon* nach Clarke-Rössing gibt auch bei Wiederholung der Fällung nur mangelhafte Resultate; dagegen ist folgende Modifikation zuverlässig: Die Sulfosalze werden in stark alkalischer Lsg. in Ggw. von Weinsäure mit 30 $^0/_0$igem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, die Lsg. wird mit Oxalsäure (5 g auf 0,1 g Metallgemisch) versetzt und sodann mit H_2S in der Siedehitze behandelt, wobei das Sb_2S_3 in einmaliger Operation zinnfrei ausfällt. *Kpl.*

Seltene Erden.

Burt Laws Hartwell. Das Verhalten von Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Thorium und Zirkon gegen organische Basen [2]). — Es war die Absicht des Vfs., einige organische Basen aufzufinden, durch die eine direkte Trennung von Th und Zr oder wenigstens eine Trennung dieser beiden Elemente von Ce, La, Nd und Pr bewirkt werden könnte. Eine Reihe von Basen fällte keines der genannten Elemente, eine andere Reihe von Basen fällte sämtliche Hydroxyde; beide Kategorieen kamen für die Trennung nicht in Betracht. Nur Thorium und Zirkon wurden niedergeschlagen von *Benzidin*, *m-Bromanilin*, *p-Bromanilin*, *p-Bromphenylhydrazin*, *p-Chloranilin*, *Isochinolin*, *α-Picolin*, *p-Toluidin*, *m-Toluylendiamin*, *Tribenzylamin*. — Durch *m-Chloranilin* wird Zr allein gefällt, Th dagegen nicht; in Gemischen beider Elemente findet jedoch auch vollständige Ausfällung des Th statt; ähnlich verhält sich *Hexamethylentetramin*, *α*- und *β*-Naphtylamin, m-Bromanilin und p-Bromphenylhydrazin. Die Nitratlsgg. von Zirkon und Cer lassen sich gut durch *p-Chloranilin* trennen, das Zr ausfällt; den gleichen Effekt erzielt man mit p-Toluidin, welches auch Thor von Cer scheidet. p-Toluidin ist auch geeignet, aus einer Lsg., die neben La, Pr und Nd noch Th oder Zr enthält, die letzteren beiden quantitativ abzuscheiden;

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 37, 1—58. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1128—1136.

allerdings ist es zweckmäßig, die Fällung zu wiederholen, um die gelösten mitgerissenen Stoffe aus den Niederschlägen völlig zu entfernen. Die Trennung von Th verläuft sicherer als die von Zr. *Kpl.*

G. Urbain und H. Lacombe. Über eine scharfe Trennung in der Reihe der seltenen Erden [1]). — Zur Trennung der seltenen Erden sind zur Zeit die Methoden der fraktionierten Kristallisation die zweckmäßigsten; sie liefern jedoch mehr oder weniger große Mittelfraktionen, die für die Trennung wertlos sind. Diese Mittelfraktionen würden sich beseitigen lassen, wenn man dem fraktionierenden Salzgemisch der seltenen Erden ein isomorphes Salz zusetzt, das nach gewöhnlichen chemischen Methoden von den ersteren leicht zu trennen ist, und das seiner Löslichkeit nach zwischen den zu trennenden Gliedern der Erden steht. — Dies Prinzip ließ sich mit Erfolg anwenden auf ein Gemisch der *Magnesiumdoppelnitrate* von *Gadolinium* und *Samarium*, dem das isomorphe *Magnesiumwismutnitrat* zugesetzt wurde. Bei der fraktionierten Kristallisation dieser Doppelnitrate konzentrieren sich in den ersten und letzten (wismutarmen) Endfraktionen die beiden Erden Samarium und Gadolinium getrennt, während ein Teil der Mittelfraktionen aus fast reinem Wismutsalz besteht. — Die vollständige Trennung von Sa und Gd gelang in der angegebenen Weise sowohl bei samariumreichen wie bei gadoliniumreichen Erdgemischen. *Kpl.*

Anton Waegner und Arthur Müller. Über die Verwendung der seltenen Erdmetalle in der Färberei [2]). — Die Möglichkeiten zur Verwendung der seltenen Erden in der Färberei sind folgende: 1. In der Anilinschwarzfärberei (Cer). 2. Verwendung der gefärbten Superoxyde als Farbstoffe. 3. Verwendung als Beizen für Alizarinfarbstoffe. Die direkten Färbungen mit CeO_2 sind unansehnlich und wenig seifenecht. Bessere Ergebnisse wurden bei der Verwendung von *Cero-* und *Ceri-*, *Didym-* und *Lanthan*salzen als Beizen für Alizarinfarbstoffe erhalten. Sowohl die unoxydierten, wie die mit H_2O_2 oxydierten Beizen lieferten mit verschiedenen Farbstoffen waschechte, jedoch wenig säureechte Färbungen. Die Nüancen auf der mit H_2O_2 vorbehandelten gebeizten Faser waren dunkler als auf dem nicht oxydierten Material. *Kpl.*

Bohuslav Brauner u. Alexander Batěk. Revision des Atomgewichts des Ceriums. Erster Teil [3]). — Übereinstimmend hatten im Jahre 1885 Robinson [4]) und Brauner [5]) das *Atomgew. des Cers* zu 140,26 bzw. 140,22 bestimmt. Wyrouboff und Verneuil [6]) dagegen fanden 1897 Ce = 139,38; sie behaupteten, daß das *Cerosulfatoktohydrat* bereits bei 250° völlig wasserfrei werde, und daß ganz reines *Cerdioxyd* völlig weiß sei; dementsprechend erklärten sie Brauners hell chamoisfarbiges CeO_2 für unrein. Da nun F. W. Clarke neuerdings die Best. von Wyrouboff und Verneuil für verläßlicher als die von Brauner und Robinson erklärte, haben die Vf. sich zu einer Revision des Atomgew. des Cers entschlossen. Die fragliche Zahl ist auch deswegen von Wichtigkeit, weil nach dem periodischen Gesetz das

---

[1]) Compt. rend. **137**, 792—794. — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 290—292. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 103—123. — [4]) Proc. Roy. Soc. **37**, 150; JB. f. 1884, S. 49; f. 1886, S. 402. — [5]) Monatsh. Chem. **6**, 785—807; JB. f. 1885, S. 32. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 679; JB. f. 1897, S. 1028, 1032.

Atomgew. des *Cers* größer sein muß als das des *Lanthans*, während die Zahl für Ce von Wyrouboff und Verneuil ungefähr ebenso groß ist wie das Atomgew. von La. — Das verwendete Material entstammte dem *Cerit* von Bastnäs, der stets thoriumfrei ist; es wurde nach verschiedenen Methoden gereinigt. 1. Methode: Die Erdoxalate wurden mit konz. Kaliumoxalatlsg. ausgekocht, wodurch die weniger basischen Erden der Yttriumgruppe (und Thorium) entfernt wurden. Sodann erfolgte die weitere Reinigung durch oft wiederholte Fällung als basisches Sulfatnitrat durch Hydrolyse in der Hitze nach Bunsen-Brauner. Nachdem das erhaltene Material in neutrales Sulfat übergeführt war, trockneten die Vff. das letztere bei 360° und bei 440° und verglühten es sodann zu Dioxyd; hierbei zeigte sich, daß auch bei 360° das Sulfat noch W. zurückhält. — Außerdem wurden zahlreiche Analysen des Cerooxalates (Titration von C_2O_3 mit $KMnO_4$) ausgeführt. Als Mittel beider Versuchsreihen $\left(\frac{Ce_2(SO_4)_3}{CeO_2} \text{ und } \frac{C_2O_3}{CeO_2}\right)$ ergab sich Ce = 140,268. — 2. Methode: Das Cermaterial wurde nach dem Verfahren von Wyrouboff und Verneuil (Hydrolyse von Cernitrat in Ggw. von NH_4NO_3) gereinigt. Eine einmalige Operation führte zu lachsfarbigem CeO_2, während W. und V. auf diese Weise ein reinweißes Produkt erhalten haben wollen. Bei mehrfacher Wiederholung der Methode wurde chamoisfarbiges CeO_2 erhalten, dessen Oxalat analysiert wurde. — 3. Methode: Mehrere Reinigungsmethoden wurden kombiniert. a) Hydrolyse der Nitrate durch heißes W. nach Bunsen-Brauner; b) Umkristallisieren des Ammoniumcerinitrates nach Auer v. Welsbach; c) Extraktion mit Ammonoxalat zur Entfernung negativer Erden. Schließlich wurde das so erhaltene Oxalat in neutrales Cerosulfat übergeführt und dieses fraktioniert kristallisiert. Die verschiedenen Fraktionen kamen zur Analyse. — Als Mittelwert aller richtig durchgeführten Analysen des Sulfats und des Oxalats ergab sich Ce = 140,249 in Übereinstimmung mit den älteren Werten von Brauner und Robinson. — Demnach ist der Wert von Wyrouboff und Verneuil (139,38) unrichtig und zwar hauptsächlich wegen der ungenügenden Trocknung des Sulfates. Die Farbe des reinsten Cerdioxyds ist fast weiß mit einem Stich ins „Chamois". *Kpl.*

Bohuslav Brauner. Revision des Atomgewichtes des Ceriums. Zweiter Teil[1]). — Zur Entscheidung über verschiedene, im ersten Teile dieser Untersuchung (vgl. das vorstehende Ref.) nicht völlig geklärte Fragen wurde eine Anzahl weiterer Versuche angestellt, und zwar zunächst eine neue Atomgewichtsbest. am Oxalat. — Zehnmal hydrolisiertes Nitrat wurde in Sulfat übergeführt und dieses fünfmal fraktioniert kristallisiert; nach der Umwandlung in Oxalat ergab sich aus der Best. von CeO_2 und C_2O_3 Ce = 140,246. — *Über die Zus. des Cerdioxyds*: Die normale Zus. des geglühten CeO_2 ist verschiedentlich bezweifelt worden; eine sorgfältige Best. des aktiven Sauerstoffs nach dem modifizierten Bunsenschen Verfahren führte zum Atomgew. Ce = 140,24; es zeigt also CeO_2 auch nach dem Glühen normale Zus. — *Neue Analysen von Cerosulfat und neue Beobachtungen über Ceroxyd.* Geprüft

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 207—237.

wurde, welches Atomgew. das *Cerosulfatoktohydrat* liefert, wenn es bei 250°, 300°, 360° und 440° getrocknet und endlich in CeO_2 übergeführt wird. Selbst bei 440° geht das W. nur sehr langsam fort und man erhält um so niedrigere Atomgeww., je niedriger die Trockentemperatur liegt. Das Oxyd war nahezu weiß mit einem Stich ins „chamois". — *Über das veränderliche Gewicht des CeO_2*. Das Gewicht des geglühten CeO_2 ergibt sich verschieden, je nach der Zeit, die man nach dem Glühen verstreichen läßt; je längere Zeit zwischen Glühen und Wägen verstreicht, um so höher ist das Gew. Fortschreitende Abkühlung kann diesen Fehler nicht bedingen, ebensowenig Hygroskopizität; wahrscheinlich handelt es sich bei der Gewichtszunahme um eine Kondensation von Luft am CeO_2. — *Farbe des CeO_2*. Die Mehrzahl der Chemiker beschreiben CeO_2 als etwas gelblich; andere nennen es rein weiß. Besondere Versuche zeigen nun, daß alle rein weißen Präparate verunreinigt sind, z. B. mit Ag oder SiO_2; das reine CeO_2 ist schwach chamois gefärbt. Nachdem aus rein weißem CeO_2 die verunreinigende SiO_2 entfernt war, ergab sich wieder das Atomgew. 140,248. — *Verhalten des Cerosulfates beim Entwässern.* Die letzten Teile W. gehen sehr schwer fort. Die Temperatur, bei der das W. völlig entweicht, liegt sehr nahe der Temperatur, bei der bereits SO_3 abgegeben wird. Bei 630° sind noch 0,01 Proz. W. vorhanden, bei 650° beginnt die Zers. Das höher erhitzte Salz löst sich nicht mehr vollständig. — Als Endergebnis seiner Versuche gibt der Vf. das Atomgew. des Cers zu 140,25 an. *Kpl.*

Paul Droßbach. Verfahren zur Trennung des Cers von seinen Begleitern. [D. R.-P. Nr. 143106][1]). — Wenn man eine Chloridlsg. der Elemente der Cergruppe mit dem Gemenge der Carbonate dieser Elemente versetzt und ein starkes Oxydationsmittel (Permanganate, Chlor, Brom) hinzufügt, so wird das Cer als Dioxyd oder als basisches Salz gefällt. *Op.*

A. Waegner und A. Müller. Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Ceriums[2]). — Die gebräuchliche maßanalytische Best. des Cers gründet sich auf der Wechselwirkung zwischen Cerisalzen und Hydroperoxyd. Um diese Methode für Cerosalze verwenden zu können, muß man die letzteren in Cerisalze umwandeln. Für diesen Zweck hat v. Knorre[3]) Alkalipersulfate vorgeschlagen, deren Handhabung hier aber nicht ganz einfach ist. Die Vff. benutzen deswegen zur Oxydation *Wismuttetroxyd* in stark salpetersaurer Lsg. (Auf 0,1 g Cer 2 bis 2,5 g Bi_2O_4 und 20 bis 30 ccm konz. HNO_3.) Die Oxydation verläuft quantitativ; in der filtrierten Lsg. wird das Cer mit H_2O_2 titriert. Die Ergebnisse stimmen mit den nach v. Knorre erhaltenen Werten gut überein. *Kpl*

A. Waegner und A. Müller. Berichtigung[4]). — Im Anschluß an ihre Arbeit über die maßanalytische Best. des Cers teilen die Vff. mit, daß bereits W. Gibbs[5]) das *Wismuttetroxyd* zur Oxydation von

---

[1]) Patentbl. **24**, 1217. — [2]) Ber. **36**, 282—284. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 685, 717; JB. f. 1897, S. 1034. — [4]) Ber. **36**, 1732. — [5]) Amer. Chem. J. **15**, 546.

Cerosalzen, und zwar zum qualitativen Nachweis des Cers vorgeschlagen hat. *Kpl.*

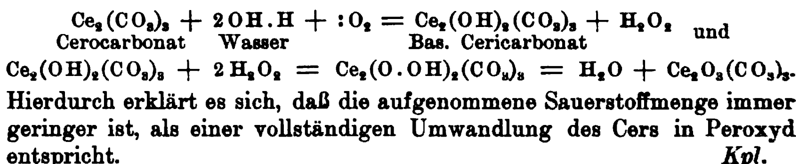
C. Richard Boehm. Abscheidung des Cers mittels Kaliumpermanganat[1]. — Von Droßbach ist festgestellt worden, daß Cerosalze in alkalischer Lsg. durch $KMnO_4$ folgendermaßen oxydiert werden: $3Ce_2O_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 6CeO_2 + 2KOH + 2MnO_2$. Für die *Ausfällung des Cers aus Erdgemischen* arbeitet man nun zweckmäßig nicht mit ZnO — wie bei der quantitativen Cerbest. —, sondern hält die Lsg. durch Ätzalkalien alkalisch. Zuerst ermittelt man an einer kleinen Probe der Fl. die zur vollständigen Ausfällung des Cers erforderlichen Mengen NaOH und $KMnO_4$, dann setzt man die entsprechend berechneten Quantitäten dieser Stoffe zur ganzen Lsg. hinzu und kocht; das Filtrat wird auf Ce geprüft und event. noch mit Fällungsmittel versetzt. Das dem ausgefällten Cerdioxyd noch beigemischte *Didym* kann durch verd. HNO_3 z. Tl. ohne wesentliche Cerverluste extrahiert werden. Später extrahiert man mit konz. HNO_3. HCl ist nicht zu empfehlen. — Bei der quantitativen Cerbest. mit $KMnO_4$ und ZnO muß die $KMnO_4$-Lsg. an einer Cerlsg. von bekanntem Gehalt eingestellt werden, da sonst fehlerhafte Resultate erhalten werden. *Kpl.*

André Job. Fähigkeit einiger Salze seltener Erden als Oxydationserreger[2]. — Im Anschluß an seine Untersuchungen über die Oxydationswirkung von Cerocarbonat hat der Vf. auch das Acetat untersucht und gefunden, daß es sich gegen Hydrochinonlsgg. wie das ebenfalls schon untersuchte Manganacetat verhält. Das Ceracetat ist beständiger als das entsprechende Mangansalz, wird aber durch Ozon zu Ceriacetat oxydiert. Die Existenz eines Cerperoxyds CeO_3 wird nochmals wahrscheinlich gemacht. Auch beim Lanthan scheint ein derartiges Peroxyd zu existieren, da das Lanthanacetat ebenfalls die Oxydation des Hydrochinons veranlaßt. Dieses intermediäre Lanthanperoxyd braucht nicht mit dem durch NH_3 und H_2O_2 gefällten identisch zu sein. *M.*

C. Engler. Über Aktivierung des Sauerstoffs. VIII. Mitteilung. Autoxydation der Cerosalze und die indirekte Autoxydation[3]. — Nach Job[4] wird von Cerosalzlsgg. in Kaliumcarbonat unter Dunkelrotfärbung Sauerstoff absorbiert, wobei ein Peroxyd CeO_3 bzw. Salze desselben, $[Ce_2O_3 . (CO_3)_3 . 4K_2CO_3 . 12H_2O]$, gebildet werden. Job betrachtet diesen Vorgang als *direkte Autoxydation*, d. h. Addition von Sauerstoff an das ungesättigte Metallsalz. Baur[5] ist derselben Meinung und schließt aus der Zus. des Peroxyds, daß hier ein Aktivierungsverhältnis 2 : 1 vorläge. Der Vf. dagegen nimmt an, daß es sich hier um eine *indirekte Autoxydation* handelt, d. h. primäre Bildung von H_2O_2 und sekundäre Peroxydbildung durch das letztere. — Zur näheren Aufklärung des Vorganges wurde die von alkalischer Cerosalzlsg. absorbierte Sauerstoffmenge in mehreren Versuchsreihen festgestellt und zwar in Gegenwart und in Abwesenheit eines Acceptors. Überall zeigte sich, daß auf zwei Ceroreste nur 1 Mol. Sauerstoff absorbiert wird, der — wie in allen bisher bekannten Fällen — hälftig aktiviert ist. Die Rk.

[1] Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1129—1132. — [2] Compt. rend. **136**, 45—47. — [3] Ber. **36**, 2642—2651, 3254. — [4] Ann. chim. phys. [7] **20**, 205. — [5] Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 251.

— eine indirekte Autoxydation — ist demnach folgendermaßen aufzufassen:



$$\underset{\text{Cerocarbonat}}{Ce_2(CO_3)_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,OH.H} + :O_2 = \underset{\text{Bas. Cericarbonat}}{Ce_2(OH)_2(CO_3)_3} + H_2O_2 \quad \text{und}$$

$$Ce_2(OH)_2(CO_3)_3 + 2\,H_2O_2 = Ce_2(O.OH)_2(CO_3)_3 = H_2O + Ce_2O_3(CO_3)_3.$$

Hierdurch erklärt es sich, daß die aufgenommene Sauerstoffmenge immer geringer ist, als einer vollständigen Umwandlung des Cers in Peroxyd entspricht. *Kpl.*

Emil Baur. Nochmals die Autoxydation der Cerosalze [1]. — Früher [2] hatte der Vf. gefunden, daß in alkalischen Cerolsgg. im Grenzfalle auf 1 Ce 1,5 At. O aufgenommen werden können, während Engler (vgl. das vorstehende Ref.) eine Absorption von höchstens 1 At. Sauerstoff fand. Es wurden nun vom Vf. die früheren Versuche wiederholt, wobei sich zeigte, daß bei heftigem Schütteln im Bürettenapp. von einer *Cerochlorid*lsg. in K_2CO_3 auch ohne Acceptor 1,5 At. O auf 1 At. Ce absorbiert werden. Die abweichenden Resultate Englers sind wohl auf eine Acceptorwirkung des Cerosalzes zurückzuführen. Für Englers Annahme, daß der Sauerstoff sich nur in ganzen Moll. addieren könne, liegt kein Bedürfnis vor, weil man die merkwürdige Bildung der Peroxyde als Spezialfall des Ostwaldschen Satzes betrachten kann, daß bei chemischen Rkk. die möglichen unbeständigsten Stoffe zuerst entstehen. *Kpl.*

E. Baur u. A. Glaeßner. Über das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers [3]. — Die vorliegende Untersuchung wurde besonders in der Absicht unternommen, Aufschluß darüber zu erhalten, ob Cerosalze mit Vorteil als Überträger bei der „Brennstoffkette" zu verwenden wären. Die Vf. haben zuerst die EMK von blankem und patiniertem Platin in sauren Lsgg. der Sulfate und Nitrate von Ce_2O_3 und CeO_2 bei wechselnden Mengenverhältnissen beider Oxydationsstufen gegen die Normalelektrode gemessen, wobei sich zeigte, daß in den Nitratlsgg. — gleiches Verhältnis $Ce_2O_3:CeO_2$ vorausgesetzt — die EMK wesentlich höher sind als in den Sulfatlsgg. — Ebenso wurden die EMK von Cero- und Cerisalzen und von Ceri- und Cerperoxyd in Kaliumcarbonatlösung bestimmt. Bei allen Gemischen von Ceri- und Cerperoxyd wurde annähernd dasselbe Potential erhalten, d. h. das Cerperoxyd zeigt das ihm zukommende Potential überhaupt nicht. Zur Prüfung der Oxydationswirkung von Cersalzen in Elementen wurden alkalischen Cerisalzlsgg. Wasserstoff, CO, Holzkohle, Rohrzucker, Stärkekleister u. s. w. zugesetzt und das Potential festgestellt. Es zeigte sich, daß bei gewöhnlicher Temperatur nur Traubenzucker, bei 70° auch andere Stoffe (H, CO, Sägemehl u. s. w.), reduzierend wirken. Es ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Cersalze mit den Depolarisatoren so gering, daß diese Rk. nicht zu einer praktisch verwertbaren Brennstoffkette benutzt werden kann. Dies zeigte sich deutlich an Elementen mit Cerosalz im Kathodenraum und Cerisalz im Anodenraum, bei denen dem Cerosalz ein Reduktionsmittel zugesetzt und an die Anode Sauerstoff oder Chlor geleitet wurde. *Kpl.*

---

[1] Ber. **36**, 3038—3041. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 251. — [3] Zeitschr. Elektrochem. **9**, 534—539.

R. J. Meyer. Die Reindarstellung des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrome [1]). — Für die Untersuchung der *Eigenschaften des ganz reinen Cerdioxyds* war zunächst Material zu beschaffen, das folgendermaßen bereitet wurde: Rohes *Ceriammoniumnitrat* wurde durch H_2O_2 von Thorium befreit und das Cer sodann nach Meyer und Koß [2]) durch Magnesiumacetat und H_2O_2 als basisches Acetat gefällt; dies enthält noch wenig Didym, La, Sa, Gd und Yttererden. Es wurde in Ceriammonnitrat verwandelt und in dieser Form etwa siebenmal umkristallisiert. Ein Absorptionsspektrum ist dann in einer Schicht von 10 cm nicht mehr zu erkennen. Als dies Material als Cerosulfatoktohydrat fraktioniert kristallisiert wurde, zeigte das CeO_2 der letzten Fraktion rötliche Färbung (Praseodym?). In den ersten Fraktionen ließ sich durch das Bogenspektrum noch wenig Lanthan nachweisen, das aber durch Fällen des Cers mit alkalischer Permanganatlsg. ganz zu entfernen war. Außer dem angegebenen Verfahren sind auch zur Reindarstellung von Cerdioxyd die Methoden von Bunsen-Brauner sowie von Wyrouboff und Verneuil geeignet. Die *Farbe des ganz reinen Cerdioxyds* ist nie völlig weiß, sondern zeigt stets einen Stich ins Gelbliche; sie ist abhängig von der Glühtemperatur und um so heller, je höher das Oxyd geglüht wurde. Im Platintiegel wird das Oxyd durch Aufnahme von Platin leicht rötlich. Sauerstoffverlust ist dabei nicht zu konstatieren. — Beim Erhitzen von CeO_2 unter völligem Luftausschluß in ganz trockenem Wasserstoff färbt sich das Oxyd unter Reduktion dunkelblau. Das Reduktionsprod. ist um so beständiger gegen Reoxydation durch Luft, je höher die Temperatur bei der Herstellung war; es besteht aus dunkelblauen Nadeln. Aus der Menge des bei der Reduktion gebildeten W. scheint hervorzugehen, daß etwa C_4O_7 gebildet wird. Dies blaue Oxyd entspricht den violett bis roten Hydroxyden, die sich bei der Behandlung von Cerosalzen mit Alkalien durch nachfolgende Oxydation bilden. — *Cersesquioxyd*, Ce_2O_3, konnte auf keine Weise erhalten werden; es ist auch unwahrscheinlich, daß es je dargestellt worden ist. *Kpl.*

Philip E. Browning und Charles P. Flora. Über Cerichromat [3]). — Behandelt man die gemischten *Oxyde von Cer, Lanthan und den Didymkomponenten* mit überschüssiger Chromsäure, so erhält man ein scharlachrotes, normales *Cerichromat*, $Ce(CrO_4)_2 . 2\,H_2O$. Orthorhombisch; schwach pleochroitisch; parallele Auslöschung; geringe Doppelbrechung. Das Salz verliert durch W. Chromsäure und wird orangegelb; zwischen 150° und 180° wird W. abgegeben; oberhalb 180° tritt Zersetzung ein. Leicht löslich in verd. Säuren. *Kpl.*

Bohuslav Brauner. Das Atomgewicht des Lanthans. Eine Antwort an Herrn H. C. Jones [4]). — Der Vf. weist die Kritik von Jones [5]) an der von Brauner und Pavlíček [6]) ausgeführten Atomgewichtsbest. in allen Teilen als unberechtigt zurück. *Kpl.*

Harry C. Jones. Das Atomgewicht des Lanthans [7]). — Der Vf. macht den Versuch aufzuklären, worauf die Differenz des von ihm be-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 378—393. — [2]) Ber. **35**, 676. — [3]) Sill. Amer. J. **15**, 177—178. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 317—321. — [5]) Amer. Chem. J. **28**, 23—24. — [6]) Chem. Soc. J. 1902, S. 1243—1269. — [7]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 92—99; Chem News **88**, 13.

stimmten und des Braunerschen Wertes für das *Atomgew. des Lanthans* zurückzuführen sei. (Über Literatur hierzu vgl. das vorstehende Ref.) Er bespricht zunächst die möglichen Fehlerquellen bei den Braunerschen Versuchen und schildert sodann einige neue Atomgewichtsbest. am Lanthan, die nach der alten Methode $\left(\frac{La_2O_3}{La_2(SO_4)_3}\right)$ ausgeführt wurden und zu einem Werte führten (138,80), der von dem früher von ihm bestimmten (138,77) nicht wesentlich abweicht. Ein höheres Atomgew. dagegen fand sich, als das La_2O_3 in Platin geglüht wurde. Hierbei findet eine Oxydation statt, die sich in einem Gewichtsverlust zeigte, als das in Platin geglühte Oxyd im Wasserstoffstrom erhitzt wurde. Demnach wäre Brauners Verfahren insofern mangelhaft, als dabei das Oxyd in Platin erhitzt wird. — Der Vf. verteidigt auch Brauner gegenüber seinen Wert (140,46) für das Atomgew. von Praseodym. *Kpl.*

Anton Waegner. Über die Absorptionsspektra phosphorsäurehaltiger Didymsalzlösungen und über das Didymorthophosphat [1]. — In dem Absorptionsspektrum einer mit überschüssiger Phosphorsäure versetzten Didymchloridlsg. ist — gegenüber der reinen Didymlsg. — die Mehrzahl der Absorptionsmaxima merklich verschoben und die Bandengruppe in der Nähe der D-Linie weitgehend in schmale Absorptionsstreifen aufgelöst. — Beim Verd. einer phosphorsäurehaltigen Didymlsg. mit W. fällt ein weißes, rosastichiges Pulver von *Didymorthophosphat*, $DiPO_4 . H_2O$, aus, das ein charakteristisches „Reflexionsspektrum" zeigt. (Tab. der Banden im Text.) Dies Orthophosphat geht mit konz. H_2SO_4 nach dem Glühen in ein Gemisch von $Di_2(SO_4)_3$ und $Di(PO_3)_3$ über. *Kpl.*

J. E. Purvis. Über eine Methode zur Bestimmung der Oxyde von Didym und Erbium mit Hilfe der Absorptionsbanden ihrer Lösungen. Anwendung dieser Methode auf andere Lösungen [2]. — Zur Feststellung des Gehaltes einer Lsg. an Didym oder Erbium wird das Spektrum der zu prüfenden Lsg. mit dem Spektrum einer Vergleichslsg. von bekanntem Gehalt an Di oder Er verglichen. Durch eine Prismenanordnung ist es ermöglicht, daß beide Spektren in demselben App. beobachtet werden können. Es wird auf gleiche Intensität der Absorptionsstreifen eingestellt, indem man die Schichtdicke der Vergleichslsg. ändert. Kennt man dann beide Schichtdicken, so läßt sich die gesuchte Konz. berechnen. Um scharfe Banden zu erhalten, darf man nicht zu konz. Lsgg. verwenden. Es ist zweckmäßig, beim Didym die Banden λ 483, λ 476 und λ 469 im Blau, λ 519 und λ 522 im Grün und λ 570 bis λ 577 im Gelb zu messen; beim Erbium sind die Banden λ 536, λ 541, λ 523 und λ 488 am besten zu beobachten. Die Methode kann natürlich auf alle Lsgg. ausgedehnt werden, die Absorptionsspektra geben; die Resultate im vorliegenden Falle sind zuverlässig. *Kpl.*

C. R. Böhm. Die Zerlegbarkeit des Praseodyms [3]. — Nach einer längeren historischen Einleitung, in der die verschiedenen Ansichten über die *Zerlegbarkeit des Praseodyms* dargelegt werden, teilt der Vf.

---

[1]) Ber. 36, 3055—3058. — [2]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, III, 202—205. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 1220—1224.

seine Erfahrungen bei der Fraktionierung von Didym mit. Fraktionierte Kristallisation der Ammondoppelnitrate führt nur zu reinem Praseodym und zu Neodym mit 3 bis 4 Proz. Pr. — entgegen Schottländers Angaben. Fraktionierte Fällung der Didymsulfatlsg. mit KNO_3, wobei die Kaliumdoppelsulfate ausfallen, gestattet eine langsame Trennung der Komponenten. — Beweismaterial für die Zerlegbarkeit des Pr wurde durch die Chromsäuremethode [1]) herbeigeschafft, indem die Spektren der einzelnen Fraktionen studiert wurden. Hierbei ergab sich, daß im Pr die durch die Banden λ 596 und 589,6 charakterisierte Komponente Prα nur in geringer Menge vorhanden ist. Eine zweite Komponente mit den Banden λ 481,0 und λ 444,0 ist wahrscheinlich die Ursache der Braunfärbung des Praseodymsuperoxyds. Die dritte Komponente, Prγ (Krüß Diη), gibt den Absorptionsstreifen λ 469,0. Demnach vertritt der Vf. entschieden die Ansicht, daß das Pr nicht einheitlich sei. — Auf Grund einer Nachuntersuchung der Schottländerschen Originalpräparate kommt der Vf. zum Schluß, daß die Fraktionierung von Schottländer nicht mit Hilfe der Doppelnitrate ausgeführt sei, sondern durch Zusatz von KNO_3 zur Sulfatlsg. der seltenen Erden. *Kpl.*

Siemens und Halske. Verfahren zur Herstellung von metallisch reinem Thorium oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle. [D. R.-P. Nr. 146503] [2]). — Löst man Thorium oder Yttrium in einem anderen Metall auf, so bleiben die nicht metallischen Verunreinigungen gewissermaßen als Schlacke zurück. Aus dem so erhaltenen rein metallischen Endprodukt kann das lösende Metall leicht durch geeignete chemische Lösungsmittel oder durch elektrolytische Lsg. entfernt werden. Um das Thorium oder Yttrium oder Legierungen derselben in einem anderen Metall aufzulösen, werden z. B. gleich bei der Herstellung der beiden Metalle der zu reduzierenden Verbindung andere Metallverbindungen beigemengt, die nach demselben Verfahren reduzierbar sind und deren Metalle sich mit dem darzustellenden Metall im Entstehungszustande legieren. Es eignen sich hierfür z. B. Gemische von Thoriumsalzen mit Pb-, Sb-, Al-, Sn-, Zn-Verbindungen. Die Reduktion kann in beliebiger Weise erfolgen. *Op.*

Dennis und Benton Dales. Beiträge zur Chemie der seltenen Erden der Yttriumgruppe [3]). — Französische Übersetzung des gleichnamigen Artikels in Amer. Chem. Soc. J. **24**, 401—435. *Kpl.*

Metalle.

Alkalimetalle.

H. Neubauer. Die Bestimmung der Alkalien, insbesondere in Pflanzensubstanzen [4]). — Das alte Verfahren von Fresenius zur Bestimmung der Alkalien in Pflanzen [5]) hat folgende Fehlerquellen: die

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1282. — [2]) Patentbl. **24**, 1772. — [3]) Monit. scientif. [4] **17**, 5—20. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 14—36. — [5]) Anleit. z. quant. chem. Anal., 6. Aufl., II, S. 647.

Veraschung der Substanz bedingt leicht mechanische Verluste, die Überführung der Sulfate in die Chloride mittels $BaCl_2$ nötigt zur Entfernung des überschüssigen Baryts und ebenso ist die völlige Abscheidung der Mg-Salze mit Schwierigkeiten verknüpft; endlich ist das Glühen der Chloride von K und Na nur mit Vorsicht auszuführen, da dieselben bei höherer Temperatur flüchtig sind. Der Vf. hat über die einzelnen Punkte dieser Fehlerquellen eingehende Versuche angestellt und kommt dabei zu folgender brauchbaren Methode. Die Pflanzensubstanz wird mit H_2SO_4 aufgeschlossen, die Hauptmenge der überschüssigen H_2SO_4 sowie die Ammonsalze werden durch Erhitzen und schwaches Glühen abgeraucht und der dabei gesinterte Rückstand mit W. und verd. HCl in Lsg. gebracht, da bei bloßer Aufnahme desselben mit W., namentlich bei Ggw. von P_2O_5 wesentliche Mengen von Alkalien ungelöst bleiben. Die Fl. wird dann zur Ausfällung von P_2O_5, Fe, Al u. s. w. mit überschüssiger Kalkmilch versetzt. Kalkmilch hat sich als vorzügliches Fällungsmittel bewährt und fällt auch die Mg-Salze bis auf ganz minimale zu vernachlässigende Spuren, ohne daß man ein Mitniederreißen von Alkalien, namentlich des nicht sehr ll. K_2SO_4 zu befürchten hat. Anstatt Kalkmilch können auch $(NH_4)_2CO_3$, $CaCO_3$ und, wo es sich nur um eine Bestimmung des K handelt, auch Na_2CO_3 verwendet werden, diese jedoch nur dann, wenn kein Fe und keine P_2O_5 anwesend sind, da sonst Alkalien in erheblichen Mengen mitfallen. Aus dem Filtrat davon wird das überschüssige Ca mit Ammoniumoxalat abgeschieden und die Fl., wenn nötig, nach Zusatz von H_2SO_4, eingedampft und geglüht. Zur Zerstörung geringer Mengen von Bisulfaten und Überführung derselben in normale Sulfate, werden dieselben mit festem $(NH_4)_2CO_3$ geglüht und es gelangt das Gemisch von $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ zur Wägung. Aus demselben wird nach Finkener das K mittels $PtCl_4$ abgeschieden und nach Reduktion des K_2PtCl_6 durch Wägung des resultierenden Pt die Menge des K bestimmt. Es ist unbedingt erforderlich, auf die Reinheit des Sulfatgemisches zu prüfen, wobei Verunreinigungen, wie überschüssige H_2SO_4, SiO_2 und $MgSO_4$ leicht erkannt werden, eventuell verunreinigendes $CaSO_4$ findet man im Filtrat vom red. Pt auf Zusatz von NH_3 und Ammoniumoxalat. Hat man sich von der Reinheit des Sulfatgemisches überzeugt und die Abscheidung des K nach der Finkenerschen Methode akkurat ausgeführt, so hält der Vf. eine direkte Bestimmung des Na für überflüssig und unlogisch und berechnet die Menge desselben aus der Differenz. *Tl.*

J. H. Pettit. Verbesserte Methode zur Trennung und Bestimmung der Gesamtalkalien in Böden[1]). — Nach der bei der „Assossiation of Oficial Agricultural Chemists“ gebräuchlichen Methode werden Fe, Al, P, Mg durch $Ba(OH)_2$ aus der salzsauren Lsg. entfernt, das überschüssige $Ba(OH)_2$ durch NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ gefällt, im eingedampften Filtrat die NH_4-Salze durch Glühen zerstört, der in W. gelöste Rückstand durch nochmaligen Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ von den letzten Spuren Ba befreit, das Filtrat im Pt-Tiegel wieder zur Trockne gedampft und geglüht, so daß die gesamten Alkalien als Chloride zur Wägung kommen. Der Vf. fand nun in diesen Chloriden stets beträchtliche Mengen von Ba, welches

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 496—498.

selbst durch fünf- bis sechsmalige Fällung mit $(NH_4)_2CO_3$ nicht vollständig entfernt werden konnte. Er empfiehlt daher, zur Ausfällung des Ba $(NH_4)_2SO_4$ zu verwenden, wobei die Alkalien zugleich in Sulfate übergeführt werden, die später, im Gegensatz zu den Chloriden, stark geglüht werden können, ohne daß man einen Verlust durch Verflüchtigung befürchten muß. Zur Zerstörung eventuell gebildeter saurer Salze werden die Sulfate vor der Endwägung mit 1 g gepulvertem $(NH_4)_2CO_3$ geglüht. *Tl.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Verfahren zur Darstellung von Alkalimetall. [D. R.-P. Nr. 138368][1]. — Fluorverbb. der Alkalien werden mit Carbiden, speziell Calciumcarbid, zur Reaktion gebracht. Das Alkalifluor setzt sich mit Calciumcarbid leicht und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur um. Bei geringer Steigerung der Temperatur zersetzt sich das Alkalicarbid und es kann das Alkalimetall ohne weiteres abdestilliert werden. Leitet man über das Reaktionsprodukt, um die Verbrennung zu verhindern, Stickstoff oder Ammoniak, so geht ein Teil des Alkalicarbids in die Cyanidverbindung über und kann durch Auslaugen aus dem Rückstand gewonnen werden. An Stelle der Alkalifluoride kann man durch Alkalisilicofluorid oder Kryolith und dergl. Fluorverbb. gewinnen. *Op.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallen. [D. R.-P. Nr. 140737][2]. — Zur Darstellung von Alkalimetallen erhitzt man in einer Retorte u. s. w. ein Gemisch von Aluminium — in erbsengroßen Stücken, da in Pulverform die Rk. zu heftig ist — und Alkalifluorid (oder Kieselfluorkalium). *Op.*

Henri Moissan. Über die elektrische Nichtleitfähigkeit der Metallhydride[3]. — Versuche, die der Vf. mit 5 cm langen, homogenen Schichten von Hydriden der Metalle K, Na, Rb, Cs, sowie mit geschmolzenen Hydriden von Ca und Li anstellte, zeigten, daß dieselben den elektrischen Strom nicht leiteten. Danach gehörte also der H nicht zu den Metallen und die Hydride wären nicht als Metallegierungen des H aufzufassen. Der H ist deshalb zu den Metalloiden zu zählen, was auch aus den Versuchen Dewars bei der Verflüssigung des H hervorzugehen scheint. *Tl.*

Henri Moissan. Einwirkung einer Spur Wasser auf die Zersetzung der Alkalihydride durch Acetylen[4]. — Ähnlich, wie bei der durch den Vf. beschriebenen Einw. von CO_2 auf Alkalihydride[5], machen sich Spuren von Feuchtigkeit bei der Zers. derselben durch Acetylen geltend. Sie werden schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt nach der Gleichung $2KH + 2C_2H_2 = C_2K_2.C_2H_2 + H_2$, wenn auch nur die geringste Menge Feuchtigkeit zugegen ist, und zwar beginnt die Einwirkung schon bei -80^0. Verwendet man aber absolut trockenes Acetylen, so tritt die Zersetzung der Hydride erst bei 42^0 ein. Beim Eintreten der Rk. bei gewöhnlicher Temperatur durch Feuchtigkeit veranlaßt, findet eine solche Wärmeentwickelung statt, daß die Produkte sich auf 42^0 erhitzen, so daß jetzt die Rk., ohne weiterer Feuchtigkeit zu bedürfen, bis zu Ende verläuft. *Tl.*

---

[1]) Patentbl. **24**, 445. — [2]) Daselbst, S. 788. — [3]) Compt. rend. **136**, 591—592; Bull. soc. chim. [3] **29**, 448—449. — [4]) Compt. rend. **137**, 463—466. — [5]) Daselbst **136**, 723—727; vgl. diesen JB., S. 507.

James Greenwood. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer leitenden Bodenplatte zirkulierendem Quecksilber. [D. R.-P. Nr. 142713][1]). — Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein App. zur Gewinnung von Alkalien durch Elektrolyse konz. Salzlsgg., wobei Quecksilber in bekannter Weise zwischen den Anoden- und Kathodenräumen zirkuliert und als Elektrode, sowie gleichzeitig als Metallträger dient. Die auf dem Boden des App. vorgesehene Metallplatte, auf welcher das Quecksilber zirkuliert, ist auf dem größten Teile ihrer Fläche von dem Hg isoliert und nur durch unisolierte Streifen und dergl. mit dem Hg verbunden. Hierdurch wird ein von dem Hg möglichst unabhängiger Stromleiter gebildet und es ist möglich, ohne große Stromverluste stärkere Ströme zu verwenden. *Op.*

H. Cuénod und Ch. Fournier. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chloralkalien. [D. R.-P. Nr. 144392][2]). — Dieses Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien behufs Gewinnung von Chlor und Alkali ohne gleichzeitige Bildung von Sauerstoffverbb. des Chlors unter Benutzung einer zwischen die Kathoden- und Anodenzelle gebrachten Mittelzelle und Speisung jeder der drei Zellen für sich ist dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt der Mittelzelle mit einem Metallsuperoxyd versetzt wird und unter Erwärmung dieses Elektrolyten die Höhenunterschiede zwischen den Flüssigkeitssäulen der Mittelzelle und der Kathodenzelle einerseits und der Mittel- und der Anodenzelle andererseits so bemessen werden, daß vermöge der Osmose die Kathoden- und Anodenflüssigkeit in einem ihre gegenseitige Absättigung zu Alkalichlorid bedingenden Verhältnis in die Mittelzelle eindringen zum Zwecke, durch ihre Verb. eine Neubildung des Elektrolyten in der Mittelzelle herbeizuführen. *Op.*

F. Förster und Erich Müller. Beiträge zur Theorie der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen[3]). — Die Arbeit bildet eine Zusammenfassung früherer und neuerer Untersuchungen beider Forscher[4]). Neu sind die Versuche über die Elektrolyse von Alkalichloridlsgg. mit platinierter Anode in bezug auf Änderung der Temperatur, Stromdichte und Konz., wobei im allgemeinen ein stärkeres Anwachsen von Hypochlorit stattfindet, als beim Arbeiten mit unplatinierter Anode; günstige Bedingungen dabei sind tiefliegendes Anodenpotential, Erschwerung des Andringens von ClO-Ionen bis an die Anode und Geringhaltung der ClO'-Konz. — Neu sind ferner die Versuche über das Eintreten der Chloridelektrolyse in normal-alkalischer Lsg. mit konstantem Anodenpotential, mit konstanter Stromstärke und steigendem Anodenpotential und über die Elektrolyse stärker alkalischer Chloridlsgg. bei gesteigerter Temperatur. — Als hauptsächlich neu in der Auffassung gegenüber der früher vertretenen ergibt sich aus diesen Versuchen die Ansicht, daß die Bildung von Chlorat, bzw. von Chlorsäure, nicht mehr allein durch sekundäre Rk. nach der Gleichung $ClO' + 2HClO = ClO_3' + 2H' + 2Cl'$ stattfindet, sondern auch als direkt elektrolytische Rk.

[1]) Patentbl. 24, 1158. — [2]) Daselbst, S. 1441. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 171—185, 195—208. — [4]) Daselbst 6, 11, 20, 23, 573, 581; 7, 398; 8, 8, 27, 426, 515, 526, 633, 921; J. pr. Chem. 63, 141; Zeitschr. anorg. Chem. 22, 45.

$6 ClO' + 3 H_2O + 6 \oplus \longrightarrow 2 ClO'_3 + 4 Cl' + 6 H' + 3 O$ zugegeben wird. Letzteres findet besonders in alkalischen Lsgg. statt, während in sauren Lsgg. mehr die erste Rk. die Chloratbildung verursacht. — Die anodische Chloratbildung erfolgt stets unter O-Entwickelung und zwar kann diese durch Cl-O'- als auch durch OH'-Entladung geschehen, dagegen ist die sekundäre Chloratbildung nie von O-Entwickelung begleitet. — Hypochlorit und unterchlorige Säure entstehen entweder primär im Sinne der Gleichungen: $Cl' + OH' + 2 \oplus \longrightarrow HOCl$ und $Cl' + 2 OH' + 2 \oplus = ClO' + H_2O$, oder auch sekundär durch Wechselwirkung von vorhandenem Alkali mit anodisch entstandenem Chlor. *Tl.*

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert u. Co. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen. [D. R.-P. Nr. 141372][1]). — Zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbb., insbesondere von Hypochloritlsgg. wird die Elektrolyse der entsprechenden Chloridlsgg. bei gleichzeitiger Ggw. von Verbb. der Erdalkalimetalle und geringen Mengen Harzen oder Harzlsgg. ausgeführt. Die Wirkung des Harzzusatzes beruht darauf, daß durch sekundäre Rk. des an der Kathode entstehenden Erdalkalihydroxydes auf die in geringem Grade lösliche Harzverb. an der Kathode ein festhaltender Überzug eines harzsauren Erdalkalis gebildet wird, der die Reduktionswirkung hindert. *Op.*

F. Förster und Erich Müller. Bemerkungen zu dem D. R.-P. Nr. 141372 der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert u. Co.[2]). — Die Vff. berichtigen eine irrige Auffassung ihrer Arbeit über die Darstellung von Alkalihypochloriten[3]) in dem Patentanspruch zu obigem Patent[4]). *Tl.*

Louis Michel Bullier und Léon Maquenne. Verfahren zur Herstellung einer festen Hypochloritmasse. [D. R.-P. Nr. 145745][5]). — Es wird eine trockene Mischung von Chlorkalk mit kristallisiertem Natriumsulfat zusammengepreßt. *Op.*

The National Electrolytic Company. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten. [D. R.-P. Nr. 144109][6]). — Man läßt unter Anwendung einer Stromdichte, welche die zur Hypochloritzersetzung erforderliche Temperatur entwickelt, die Chloridlauge in ständigem Flusse diaphragmenlose Zellen durchströmen mit solcher Regelung der Geschwindigkeit, daß einerseits die genannte Temperatur herrschend bleibt, andererseits eine nicht erheblich über 3 Proz. haltende Chloratlauge ausströmt. *Op.*

Richard Threlfall und George Edward Wilson. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten und -perchloraten. [D. R.-P. Nr. 143347][7]). — Der zur Zersetzung benutzte Elektrolyt wird an der Anode einer größeren elektrochemischen Wirkung ausgesetzt als an der Kathode zum Zwecke, im Elektrolyten eine geringe Menge freien Chlors zu erzeugen. Man kann das Verfahren so ausführen, daß man einen Teil des Stromes von der Anode

[1]) Patentbl. **24**, 847. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 583—584. — [3]) Daselbst **8**, 8—17. — [4]) Daselbst, S. 421. — [5]) Patentbl. **24**, 1622. — [6]) Daselbst, S. 1441. — [7]) Daselbst, S. 1350.

nach einer in einem besonderen, mit einem zweiten Elektrolyten angefüllten und mit dem Hauptzersetzungsgefäß in leitender Verb. stehenden Gefäße enthaltenen Hilfskathode ablenkt. Außer dem Hauptzersetzungsgefäß ist eine durch ein Diaphragma getrennte Hilfszelle vorhanden, welche eine Kathode enthält und besondere und unabhängige Zuführungs- und Ableitungsröhren für den Elektrolyten besitzt. *Op.*

Wilhelm Oechsli. Über die elektrolytische Perchloratbildung[1]). — Chlorate werden niemals durch rein chemische Oxydation in Perchlorate übergeführt, hingegen liefern Jodate sowohl durch rein chemische Oxydation, sowie auch durch Zufuhr elektrischer Energie Perjodate: es überrascht daher die elektrolytische Perchloratbildung aus Chloraten. Bei genauerer Betrachtung ergibt sich aber, daß die elektrolytische Bildung beider Salze unter ganz verschiedenen Bedingungen erfolgt. Während die Bildung der Perjodate in alkalischen und sauren Lsgg. durch glatte und platinierte Anoden mit geringer Stromdichte bei hoher und niedriger Temperatur vor sich geht, ist die Entstehung des Perchlorats an tiefe Temperatur, hohe Stromdichte und glatte Anoden gebunden und wird durch Ggw. von Alkali unterdrückt. Es ist wahrscheinlich, daß die elektrolytische Perjodatbildung nach dem Sinne der Gleichung: $JO_3' + 2\,OH' + 2\,\oplus = JO_4' + H_2O$ erfolgt, dagegen scheint die Perchloratbildung elektrolytisch indirekt zu erfolgen, indem die elektrolytisch sekundär entstandene Chlorsäure durch rein chemische Umsetzung in Überchlorsäure und chlorige Säure zerfällt, wie Perchlorat aus Chlorat durch geringe Erwärmung als ein energieärmeres und daher beständigeres Produkt entsteht, während Perjodat aus dem Jodat unter Energieaufnahme resultiert und deshalb ein höheres Oxydationspotential besitzt als dieses. Für diese aus umfangreichen Versuchen gewonnenen Schlußfolgerungen sprechen auch frühere Arbeiten von Förster[2]) und Winteler[3]). *Tl.*

F. Förster und K. Gyr. Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien[4]). — Bei der Einwirkung von Jod auf Alkalien entsteht zunächst nur Hypojoditsauerstoff im Sinne der Gleichgewichtsgleichung $J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J'$. Bei Alkaliüberschuß setzt sich die unterjodige Säure mit Hypojodit in Gleichgewicht: $HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O$; Hypojodite sind auch in alkalischer Lsg. erheblich hydrolytisch gespalten. Gelöste Hypojodite sind unbeständig und gehen in Jodat über, dessen Bildung, analog der Chloratbildung, durch Einwirkung freier unterjodiger Säure auf Hypojodit im Sinne der Gleichung $2\,HOJ + MJO = MJO_3 + 2\,HJ$ erfolgt. Die Jodatbildung, die mit größerer Geschwindigkeit als die Chloratbildung vor sich geht, wird durch Temperaturerhöhung, Jodidkonz. und Verminderung des Alkaligehaltes der Lsg. beschleunigt. Durch Einwirkung neutraler Oxydationsmittel, wie Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w., auf Lsgg. von Jodkalium entstehen neben freiem Jod auch Alkali mithin auch Hypojodit und Jodat. *Tl.*

A. Höpfner. Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in Ätzalkalien und Alkalicarbonate geeigneten Alkalisulfiten (Sulfitsoda-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 807—828. — [2]) Daselbst 4, 386; JB. f. 1898, S. 380. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 49, 217; 7, 635; JB. f. 1898, S. 559, 567. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 1—10, 75—76.

verfahren). [D. R.-P. Nr. 138098][1]). — Das neue Verfahren erzeugt Alkalisulfit in außerordentlich billiger Weise und ermöglicht dabei die Gewinnung sehr wertvoller metallurgischer Nebenprodukte, bei welchen das Alkalisulfit als kostenloses Nebenprodukt gewonnen wird. Metalloxyde, bzw. wasserunlösliche Verbb. solcher, wie Carbonate und Silikate, insonderheit Zinkoxyd oder zinkarme, geröstete Erze, werden der Wirkung von SO_2, bzw. Röstgasen ausgesetzt, so daß sich Monosulfite oder bei weiterer Zuleitung von SO_2 Bisulfite bilden können, die sodann durch Alkalisalz, z. B. NaCl, bzw. KCl in Alkalisulfite umgesetzt werden. Die Behandlung mit SO_2 geschieht zweckmäßig von vornherein in Ggw. von W. und Alkalisalz, wobei durch doppelte Umsetzung sogleich eine Lsg. von Metallchlorid und Alkalimono-, bzw. -bisulfit entsteht, welche von überschüssigem Oxyd, bzw. Erzrückstand getrennt werden kann. Aus dieser gemischten Lsg. kann Alkalisulfit durch Eindampfen, bzw. durch Sättigen mit Kochsalz abgeschieden werden, da es in konz. Kochsalzlsg. schwer löslich ist. Das Alkalisulfit, gelöst oder fest, wird, soweit möglich, von enthaltenem Metallsalz, z. B. Chlorzink, befreit und kann dann als Sulfit direkt benutzt oder durch SO_2, bzw. S, in Bisulfit oder Hyposulfit oder Hydrosulfit verwandelt werden. Hat man von vornherein einen genügendem Überschuß von NaCl zugegeben, so bleibt es im Erz und kann als Flußmittel dienen oder aus demselben ausgewaschen und durch Umsetzung mit Kalkmilch zur Darstellung von Ätzalkalien und Carbonaten verwandelt werden, $Na_2SO_3 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 + 2\,NaOH$; $Na_2SO_3 + Ca(OH)_2 + CO_2 = CaSO_3 + Na_2CO_3 + H_2O$. Die Chlorzinklsgg. dienen zur Darstellung von Zink. Ähnlich wie Zink können Metallsalzlsgg., z. B. Chloridlsgg. von Eisen, Kupfer, Nickel, Kadmium u. s. w. erzeugt werden. Nach diesem Verfahren werden also fünf Produkte erhalten: 1. zinkfreier Rückstand, 2. Zink, 3. Chlor, 4. Hydrate oder Carbonate der Alkalien und 5. $CaSO_3$. Da 1 t Zn ungefähr 2 t Soda liefern, so würden 450000 t Zn — die jährliche Produktion — 900000 t Soda — den jährlichen Bedarf decken. *Op.*

P. Lebeau. Über die Dissoziation der Alkalicarbonate[2]). — Durch Erhitzung im Vakuum werden die Alkalicarbonate dissoziiert und man erhält folgende Drucke in mm Quecksilber.

Na_2CO_3 . . .	700	820	990	1080	1150	1200°
	1	2,5	12	19	28	41
K_2CO_3	730	810	890	960	1000	1090°
	0	1,0	3	5	12	17
Rb_2CO_3 . . .	690	830	870	900	990	1080°
	0	6	8	10	18	33
Cs_2CO_3. . . .	610	805	890	1000	1090	1180°
	2	6	12	44	90	157

Die Rk. ist nicht völlig umkehrbar, weil sich das entstandene Oxyd zum Teil verflüchtigt, zum Teil in dem Carbonat löst. Wurde bei Na_2CO_3 bei 1000° konstantes Vakuum erhalten, so trat völlige Verflüchtigung ein; diese Verflüchtigung ist nur eine scheinbare, da eben die beiden Komponenten, nicht das Carbonat als solches, verdampfen. *Bdl.*

[1]) Patentbl. **24**, 193. — [2]) Compt. rend. **137**, 1255—1257; vgl. diesen JB., S. 503.

Natrium. Lithium.

Richard Lorenz. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron nebst einigen allgemeinen Bemerkungen über die Methodik der Zersetzungsspannungen. Entgegnungen an die Herren Le Blanc und J. Brode[1]). — Der Vf. verteidigt die Sachersche Arbeit[2]) gegen die Kritik von Le Blanc und Brode[3]) und hebt hervor, daß Fe-Elektroden sich nicht besser und nicht schlechter verhalten als solche aus Nickel, daß die ersteren von den genannten Forschern gar nicht erprobt und ihre Einwände gegen dieselben daher unberechtigt seien. Er verwahrt ferner Sacher gegen den Vorwurf einer falschen Deutung der beobachteten Zersetzungspunkte in seiner Arbeit. *Tl.*

M. Le Blanc und J. Brode. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron. Schlußwort an Herrn Lorenz[4]). — Entgegnung auf die Angriffe von Lorenz[5]). *Tl.*

Richard Lorenz. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron. Schlußwort an die Herren L Blanc und J. Brode[6]). — Der Vf. berichtet von in Gemeinschaft mit Clark ausgeführten Versuchen, die seine früher dargelegte Ansicht bestätigen, daß die Anwendung der von Le Blanc und Brode vorgeschlagenen Ni-Elektrode gegenüber den Sacherschen Fe-Elektroden keinen neuen Gesichtspunkt in die Frage der Zersetzungspunkte von geschmolzenem Ätznatron bringt. Ganz Ähnliches bestätigen Versuche mit Cu-, Ag- und Pt-Elektroden. Die Aktivität oder Passivität der Metalle, die als Elektroden in eine Schmelze eingeführt werden, ist davon abhängig, wie stark dieselbe vorher schon die „passivierende“ Eigenschaft angenommen hat, was dadurch geschieht, daß man sie vorher anhaltend mit dem betreffenden Metall (z. B. in einem Tiegel des Metalls) erhitzt hat. Die Passivität der Ni-Elektroden z. B. beruht darauf, daß sich das Nickel mit einer schwarzen Deckschicht eines Nickeloxyds überzieht. Bei Ätznatronschmelzen ist dies der Wirkung von einem Gehalt an Na_2O_2 zuzuschreiben, denn Schmelzen, die durch andauernden Gebrauch von ihrer „passivierenden“ Eigenschaft verloren haben, gewinnen diese durch Zusatz einer geringen Menge Na_2O_2 vollständig wieder (vgl. vorsteh. Ref.). *Tl.*

E. S. Shepherd. Elektrolytische Darstellung von Natriumamalgam[7]). — Die gewöhnliche Darstellung von festem Na-Amalgam hat den Nachteil, daß das leichtere Amalgam im Hg emporsteigt und dieses vom Elektrolyten trennt, wodurch die Stromausbeute fast auf Null herabgedrückt wird. Um diesem Übelstande abzuhelfen, bringt der Vf. das Hg in eine Tonzelle, die gerade unter die Oberfläche einer gesättigten Kochsalzlsg. taucht, und erzielt damit eine Herabsetzung der Spannung von 14 auf 7 Volt. Wassertropfen, die dennoch in die Zelle eindringen können, werden mit Filtrierpapier von der Oberfläche des Hg entfernt; bessere Dienste erwies eine Decke von geschmolzenem Naphtalin auf

---

1) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 155—160. — 2) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 385. — 3) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 697, 939. — 4) Daselbst **9**, 230—231. — 5) Daselbst, S. 155. — 6) Daselbst, S. 333—335. — 7) J. physik. Chem. **7**, 29—30.

derselben. Die Versuche wurden zwischen 30 und 95° und mit Stromdichten von 10,5 bis 4 Ampère angestellt; die beste Ausbeute erhielt man bei höherer Temperatur, der höchste Na-Gehalt betrug 1,6 Proz. *Tl.*

Der Ackerprozeß zur Darstellung von Alkali und Chlorkalk durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz [1]). — Das Komitee für Wissenschaften und Kunst des „Franklininstituts" hat das Werk des Herrn C. Acker besichtigt, in welchem nach einem früher patentierten Verfahren [2]) kaustische Soda und Bleichpulver (Chlorkalk) gewonnen werden, und folgendes Gutachten abgegeben. Die Vorteile des Verfahrens sind u. a. infolge der Abwesenheit von W., die Vermeidung des Eindampfens und des für wäss. Lsg. notwendigen Zirkuliersystem, sowie der Nichtgebrauch von Hg. Nachteilig dagegen ist der größere Kraftverbrauch, die schnellere Zerstörung der Anlage, besonders der Anoden, und die schwerere Arbeit für das Personal. *Tl.*

A. Holt jun. Die Einwirkung von Wasserstoff auf Natrium [3]). — Ein Ni-Schiffchen wurde mit sorgsam vom Petroleum befreiten Na-Stücken beschickt, und in einer Verbrennungsröhre im langsamen H-Strom erhitzt. Es entsteht das Hydrid NaH teils als farblose Kristalle, teils als haariges, baumwollartiges Produkt oder als weißes Pulver. Dasselbe liefert mit W. sofort $NaOH$ unter H-Entwickelung, mit HCl findet unter Detonation Entflammung statt. HNO_3, H_2SO_4, H_2S und A wirken ähnlich, während Ä., Bzl. und Hg ohne Einwirkung sind. Phenol und NH_3 reagieren erst in der Wärme, ebenso trockenes CO_2 unter Bildung von Carbonat und C-Abscheidung. Feuchtes CO_2 liefert schon bei gewöhnlicher Temperatur C und ameisensaures Natrium. Bei Erhitzung mit Fe_2O_3 entsteht Ferrat. *Tl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd. [D. R.-P. Nr. 142467] [4]). — Natriumnitrat bzw. -nitrit wird mit metallischem Natrium erhitzt. *Op.*

Saline Schweizerhalle von Glenck, Kornmann und Cie. Verfahren zur Reinigung von Sole. [D. R.-P. Nr. 140604 und D. R.-P. Nr. 140605, Zusätze zu D. R.-P. Nr. 118451] [5]). — Nach dem Hauptpatent wird die Krustenbildung bei der Gewinnung von Kochsalz durch Eindampfen der Sole im Vakuum durch die vorherige teilweise Ausscheidung des Gipses mittels eines großen Zusatzes von Chlorcalcium vermieden. Nach dem ersten Patent wird dies jetzt durch Zugabe eines Überschusses eines ll. Sulfates bewirkt, wobei auch der Gehalt der Sole an ll. Kalksalzen in Form von Gips abgesondert wird und der letzte Rest der Kalksalze durch Zusatz irgend eines kalkfällenden Mittels (Soda) entfernt. Die nach Abscheidung des größten Teils des Salzes verbleibende Mutterlauge, welche den zugesetzten Überschuß ll. Sulfate enthält, kehrt zu gleichem Zwecke in die Fabrikation zurück. Nach dem zweiten Zusatzpatent wird nach Zusatz von Natriumsulfat gelöschter Kalk zugesetzt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß in Kochsalzlösung die Rk. $Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaSO_4$ sich bis zu 15 Proz. vollzieht. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Gips wird die Sole mit Kohlen-

[1]) J. Frankl. Inst. **156**, 221—224. — [2]) J. of the Elektrochem. Ind., Oktober 1902, S. 54. — [3]) Chem. News **88**, 8—9. — [4]) Patentbl. **24**, 1059. — [5]) Daselbst, S. 737.

säure (Ofengas) behandelt. Das so entstandene Carbonat fällt dann den Rest der Kalksalze aus. *Op.*

von Glenck, Kornmann u. Cie. Verfahren zur Gewinnung von Kochsalz aus Sole unter Benutzung von Ammoniumcarbonat zum Entgypsen der Sole vor dem Eindampfen. [D. R.-P. Nr. 138172][1]). — Es wird zwecks Regenerierung und Wiederverwendung des Entgypsungsmittels die nach dem Verdampfen der entgypsten Sole verbleibende, Ammoniumsulfat enthaltende Mutterlauge zugleich mit Kalk zu einer neuen Portion frischer Sole zugesetzt und Kohlensäure in diese eingeleitet, wobei gleichzeitig oder vorher Magnesiumsalze durch Kalk in unlösliches Magnesiahydrat übergeführt und ll. Kalksalze, sei es, daß diese bereits von vornherein in der Sole vorhanden sind oder durch die Einwirkung des Kalkes entstanden sind, durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natriumsulfat in Gyps und das entsprechende Natriumsalz umgewandelt werden. Ammonsulfat läßt sich im Gegensatz zu Natriumsulfat durch Behandlung mit Ätzkalk und darauf folgend mit Kohlensäure, ohne daß ein großer Sulfatüberschuß erforderlich ist, leicht und billig in Ammoncarbonat überführen. *Op.*

Triplex, Gesellschaft für Soleverdampfung im Vakuum. Verfahren zur Reinigung von Sole von Kalksalzen. [D. R.-P. Nr. 142856][2]). — Die Sole wird mit künstlichem $MgCO_3$ behandelt, der erhaltene Niederschlag abfiltriert, das Filtrat bis zur Ausscheidung des größten Teiles des Kochsalzes eingedampft und das in der verbleibenden Mutterlauge vorhandene Magnesiumsalz, nach eventuell vorhergeganger Behandlung der Lauge mit Chlorcalcium zwecks Fällung der Schwefelsäure als Gyps, mittels gelöschten Kalks und Kohlensäure im Magnesiumcarbonat umgewandelt, welches wieder zur Reinigung frischer Sole dienen soll. *Op.*

G. Arth und P. Ferry. Die Reinigung der natürlichen Salzlaugen durch Baryumcarbonat[3]). — Kosmann hat zur Reinigung von $MgSO_4$ und $CaSO_4$ enthaltenden Salzlaugen ein Verfahren vorgeschlagen, das darin besteht, nach Zusatz einer der vorhandenen H_2SO_4 äquivalenten Menge $BaCO_3$ schwach zu kochen; durch diese Behandlung solle die Schwefelsäure als $BaSO_4$ und der Kalk als $CaCO_3$ gefällt werden, während das Magnesium in Lsg. bleibe. Vff. untersuchten den Einfluß der Temperatur und der Mengen des zugesetzten $BaCO_3$, d. h. welche Gefahren ein zu großer Zusatz von $BaCO_3$ mit sich bringt. Die verwandte Lauge war gesättigt mit $MgSO_4$ und $CaSO_4$, das Baryumcarbonat war das des Handels mit einem Gehalt von 90 Proz. Es ergibt sich, daß eine Erhöhung der Temperatur mehr Einfluß hat, als eine Vermehrung des zugesetzten $BaCO_3$. Selbst in der Siedehitze bewirkt eine der H_2SO_4 äquivalente Menge $BaCO_3$ unter annehmbaren Bedingungen keine vollständige Fällung der Säure; um dies zu erreichen, muß man etwa 5 Tage lang kochen. Zur Fällung in einer relativ kurzen Zeit braucht man 2 Mol. $BaCO_3$ für 1 Mol. H_2SO_4. Setzt man 3 Mol. $BaCO_3$ zu, so ist bereits nach dreistündigem Kochen alle H_2SO_4 gefällt, aber die Lsg. enthält jetzt Baryt und zwar 3,06 g BaO im Liter. In dieser Hinsicht sind die magnesiareichen Salzlaugen besonders gefährlich, weil, während z. B. 500 ccm

[1]) Patentbl. 24, 254. — [2]) Daselbst, S. 1191. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 29, 1065—1068.

kalt gesättigte NaCl-Lsg. mit 7,12 $BaCO_3$ 0,18 BaO aufnimmt, eine 5 g MgO im Liter enthaltende Lsg. unter den gleichen Bedingungen 2,79 BaO enthält. Die Salze des Ba in Lsg. sind aber besonders schädlich. Vff. bestätigen die Angaben Kosmanns, nach denen der Kalk ziemlich leicht ausfällt und die Magnesia größtenteils in Lsg. bleibt. *Op.*

Ch. Sünder. Notiz über Natriumhypochlorit[1]). — Die Fabrikation von NaClO beruht auf der Fällung einer Lsg. von Chlorkalk durch Na_2CO_3; dabei zersetzt sich das NaClO manchmal ohne ersichtlichen Grund, worüber auch die Literatur keinen Aufschluß gibt. Der Vf. hat den Grund in einem Gehalt des Na_2CO_3 an Bicarbonat gefunden. Ein solcher von 5 Proz. genügt, um eine in Tagesfrist vollständig werdende Zers. zu bewirken. Dieselbe ist ferner von der wechselnden Alkalität des Chlorkalks abhängig. Der Vorgang der Zers. von Hypochlorit durch Bicarbonat ist nicht aufgeklärt, zumal die Lsg. von Calciumhypochlorit selbst in Ggw. freier Mineralsäure ziemlich beständig ist. — Der Zers. wird vorgebeugt, wenn man dafür sorgt, daß im Chlorkalk, wie im Endprodukt freies Alkali vorhanden ist. Die Prüfung des Na_2CO_3 auf Bicarbonat geschieht mittels $HgCl_2$, welches wohl durch NaOH und Na_2CO_3, nicht aber durch $NaHCO_3$ gefällt wird. *Tl.*

André Brochet und Georges Ranson. Über die Elektrolyse der Alkalisulfide[2]). — Während die Elektrolyse verd. Alkalisulfidlsgg. nach Durkee[3]), Bartoli und Papasogli[4]) und Luckoco[5]), was auch die Vff. bestätigen können, hauptsächlich Sulfat neben geringen Mengen Hyposulfit liefern, gestalten sich die Verhältnisse in konz. Lsgg. bei 50 bis 60° wesentlich anders. An der Anode fällt S aus, der mit der konz. Sulfidlauge unter Gelbfärbung Polysulfide liefert, während an der Kathode NaOH und H entstehen. In dem Maße, wie der S sich in der Lsg. anreichert, bildet er mit kathodischem H H_2S, welcher Sulfid regeneriert. Man erhält daher zwei umgekehrte Rkk. nach der Gleichung: $Na_2S + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2 + S$, wovon der zweite, von rechts nach links verlaufende Vorgang durch Anwendung eines Diaphragmas verhindert werden kann. Bei der Elektrolyse ohne Diaphragma findet also infolge der Rückbildung des Sulfids quasi keine Leistung statt; dieselbe unter Anwendung eines solchen in Fe- oder Ni-Gefäßen als Kathoden und mit Anoden aus Pt, Kohle, Pb, Fe oder Ni ausgeführt, ergab reichliche Abscheidung von S und Bildung von Oxydationsprodukten (Sulfaten). *Tl.*

Martin Battegay. Volumetrische Bestimmung des Natriumsulfids[6]). — Die Methode berücksichtigt die gewöhnlichen Verunreinigungen des Handelsproduktes, freies Alkali und Thiosulfat, und beruht auf der Löslichkeit des Zinkthiosulfats in W. und der dadurch bedingten Umsetzung desselben mit Natriumsulfid zu Zinksulfid. Eine Lsg. der Probe wird solange mit Essigsäure versetzt, bis die rote Phenolphtaleïnfärbung in farblos umschlägt. Darauf wird solange eine Zinkvitriollsg. bestimmten Gehalts hinzugefügt, bis alles Na_2S in ZnS übergeführt ist, was mit

[1]) Bull. Soc. ind. Mulhouse **72**, 255—260; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 63. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 509—511; Bull. soc. chim. [3] **29**, 568—578. — [3]) Amer. Chem. J. **18**, 125. — [4]) Gazz. chim. ital. **13**, 37. — [5]) Peters, Angew. Elektrochem. **2**, 271. — [6]) Zeitschr. f. Farb- u. Textilchem. **2**, 349—351.

Hilfe von Cadmiumsulfatreagenzpapier erkannt wird. Solange noch Alkalisulfid vorhanden ist, wird dasselbe durch Bildung von Cadmiumsulfid gelb gefärbt. *Tl.*

Arthur Jaques. Die Zersetzung von kristallisiertem Natriumthiosulfat durch Hitze [1]. — Nach Pape schmilzt Natriumthiosulfat bei 45° in seinem Kristallwasser, verliert dasselbe bei 215° und wird bei 220° unter Abscheidung von S zersetzt. Der Vf. hat gefunden, daß die Zers. schon während der Feuchtigkeitsabgabe stattfindet und daß dabei H_2S in beträchtlicher Menge frei wird, dessen Bildung aus der Gleichung $Na_2SO_3 + S + H_2O = H_2S + Na_2SO_4$ erklärt wird. Im Rückstande finden sich Schwefel, Natriumsulfit und -sulfat. *Tl.*

International Chemical Company. Verfahren zur Wiedergewinnung des beim Rösten und Auslaugen von Schwefelerzen angewandten Natriumbisulfates mit Hilfe des in den Erzen enthaltenen Schwefels. [D. R.-P. 142032] [2]. — Der beim Rösten der Erze entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Schwefelsäure übergeführt und diese auf die bei der Verarbeitung der Lauge als Rest erhaltene neutrale Natriumsulfatlsg. zwecks Überführung in Bisulfat zur Einwirkung gebracht. *Op.*

Theodor William Richards und Roger Clark Wells. Neubestimmung der Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats, bezogen auf die internationale Skala [3]. — Die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes, das ist der Schmelzpunkt desselben in seinem Kristallwasser, ist schon früher durch Richards [4] bestimmt worden. Er wurde nochmals unter Anwendung der peinlichsten Genauigkeit mit den präzisesten Thermometern zu 32,383 + 0,001° bestimmt. Er ist genauer und mindestens ebenso bequem festzustellen als die beiden Fixpunkte der Thermometrie, der Smp. und der Sdp. des W. und sollte deshalb zur Kalibrierung von Thermometern vornehmlich Anwendung finden. *Tl.*

C. Marie und R. Marquis. Eigenschaften der Lösung des Natriumsulfats [5]. — Wenn man annimmt, daß Na_2SO_4 seine 10 Mol. Kristallwasser in gelöstem Zustande beibehält, so müßte sich auch in der wäss. Lsg. ein Punkt bemerkbar machen, ein Enthydratisationspunkt, sowie das feste Salz den Umwandlungspunkt durch sein Schmelzen in seinem Kristallwasser anzeigt. Die Vff. bestimmten zu diesem Zweck die Löslichkeitskurve von NaCl in einer 7,45 proz. Lsg. von anhydrischem Natriumsulfat zwischen 14,8 und 34,28°. NaCl wurde im Überschuß eingetragen, und nach längerem Schütteln die gelöste Menge desselben bestimmt. Die Löslichkeit ist folgende:

Temperatur, Grad:	14,8	17,9	24,85	25,6	27,75	32,18	34,28
NaCl in 100 g Lsg.	23,30	23,33	23,45	23,485	23,525	23,55	23,68

Die Kurve steigt stetig gering an und zeigt an keiner Stelle einen Knickpunkt; daher ist die Annahme des Bestehens der Verbindung $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ in einer Lsg. hinfällig. *Tl.*

---

[1] Chem. News **88**, 295. — [2] Patentbl. **24**, 1146. — [3] Zeitschr. physik. Chem. **43**, 465—474. — [4] Daselbst **26**, 690. — [5] Compt. rend. **136**, 684—685; Bull. soc. chim. [3] **29**, 424—429; Zeitschr. physik. Chem. **45**, 566—576.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer. Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten. [D. R.-P. Nr. 138029][1]). — Der Salpeter wird durch Sulfit derart reduziert, daß man auf den Salpeter bei Ggw. von Alkali überschüssiges, wasserfreies Sulfit unter gutem Umrühren bei Temperaturen zwischen 320 und 420° einwirken läßt und das gebildete Nitrit durch Laugung und Kristallisation gewinnt. *Op.*

V. Seymour Bryant. Natürliche Sodaablagerungen in Ägypten[2]). — Die bedeutendsten Sodaablagerungen Ägyptens befinden sich im Tal der Natronseen, 40 englische Meilen n.-w. Kairos. Die elf Seen bedecken eine Fläche von 12 Millionen qm und enthalten etwa 100000 Tonnen Alkali gelöst. Das W. derselben, dessen Stand im April am höchsten und im Semptember am niedrigsten ist, enthält 15 bis 25 Proz. NaCl, 1,61 bis 13,47 Proz. Natriumcarbonate und ebensoviel Na_2SO_4. Die Seen, welche keinen Abfluß haben, werden durch Quellen gespeist, deren W. später verdunstet. Das Quellw. enthält neben NaCl und Na_2SO_4 im Mittel 0,0377 Proz. gelöste Carbonate. Jährlich verdampfen etwa 40 Millionen Cubikmeter W. und etwa 15000 Tonnen Carbonate werden dadurch abgelagert. Die Soda kommt als „Gem. Natron" in fester, monoklin-kristallinischer Ablagerung und unter einer 15 bis 20 cm dicken NaCl-Schicht als „Nortai" in nadelförmigen Kristallen vor. Eine dritte Varietät ist „Trona sultani", die über dem Gem. Natron liegt und das Hauptrohprodukt für die Darstellung der Sodaasche bildet. Außerdem existiert noch als Inkrustation an den Seeufern der „Korcheff". Die Zusammensetzung ist folgende:

	Proz. Na_2CO_3	Proz. $NaHCO_3$	Proz. H_2O	Proz. NaCl	Proz. Na_2SO_4	Unlösl. Prod.
1. Gem. Natron	42,71	33,79	16,56	1,83	1,91	3,19
2. Sultani . .	36,85	28,59	15,68	8,43	5,00	5,38
3. Korcheff . .	35,56	17,22	14,80	7,49	6,63	18,30

1. und 2. bestätigen die Ansicht Chatards, daß natürliche Soda kein Sesqui-, sondern ein $^4/_3$-Carbonat ist, denn ihre Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel $Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2 H_2O$. 3. ist beständig der Sonnenwärme ausgesetzt und hat daher weniger CO_2. Die Seen lagern im Winter namentlich Soda, im Sommer jedoch mehr NaCl ab, weil die Löslichkeit der Soda von der Temperatur abhängig ist, die des NaCl dagegen nicht. *Tl.*

E. G. Hill. Die Analyse von „Reh", der alkalischen Salze in dem indischen Usarboden[3]). — Der Vf. hat fünf Bodenproben verschiedener Distrikte der trockenen Hochländer Indiens zwischen Imuna, Ganges und Gobra untersucht, deren hoher Salzgehalt den Ackerbau dort unmöglich macht. Der Boden enthält 3 bis 16 Proz. l. Salze. Die Salze enthalten etwa 90 Proz. Na_2CO_3, 1 bis 4 Proz. NaCl. *Tl.*

G. Fendler. Natürliche Soda aus Togo[4]). — Vf. hat zwei Proben von sog. Bittersalzen, die *Gurnu* und *Kanua* bezeichnet werden und in

[1]) Patentbl. **24**, 193. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 785—787. — [3]) Chem. News **87**, 139—140. — [4]) Apoth.-Zeitg. **18**, 467.

Togo einen wertvollen Handelsartikel bilden, untersucht. Beide erwiesen sich als natürliche Soda (Trona), d. h. anderthalbfach kohlensaures Natrium. Das Kanua war eine etwas weniger reine Probe. Ob diese Salze in Togo natürlich vorkommen oder von Ägypten vielleicht dorthin importiert sind, ist bisher unbekannt. *Tr.*

Emil Naumann. Verfahren zur Aufarbeitung natürlicher Soda (Trona, Urao u. s. w.). [D. R.-P. Nr. 143447][1]. — Das zerkleinerte Rohmaterial wird zunächst zwecks Entfernung des Kochsalzes und eines Teils des Sulfats mit einer solchen Menge von W. oder einer wäss. Lsg. der drei Bestandteile des Rohnatrons (Natron, Kochsalz und Sulfat) behandelt, daß eine mindestens 15 Proz. Kochsalz enthaltende Lsg. entsteht. Auf den verbleibenden festen Rückstand läßt man zwecks Entziehung des noch zurückgebliebenen Sulfates eine hinreichende Menge einer durch Lösung des Endproduktes des Verfahrens gewonnenen Natronlsg. einwirken, unter Vermeidung der Bildung einer Lsg. mit einem mehr als 15 Proz. betragenden Gehalt an Kochsalz (herrührend aus der dem Rückstand von der vorigen Operation her noch anhaftend gebliebenen Lauge). Die dem jetzt bleibenden Rückstand noch anhaftende Lauge wird durch Zufuhr von W. oder einer Lsg. von abgeschiedenem Natron verdrängt. Das hierbei erhaltene Produkt wird behufs Überführung in Monocarbonat unter Zerstörung der die Lsgg. sonst noch mißfärbenden organischen Substanzen in Stücke beliebiger Gestalt geformt und alsdann im Ofen gebrannt. *Op.*

Solvay und Co. Verfahren zur Herstellung von Block- und Kristallsoda. [D. R.-P. Nr 140826][2]. — Eine konz. lauwarme Lsg. von Natriumcarbonat wird der Abkühlung unterworfen und auf mechanischem Wege kräftig gerührt, bis sich ein Teig aus kleinen Kristallen, mit sehr wenig Mutterlauge durchsetzt, gebildet hat. Dieser Teig wird in hinreichend feste Formen gefüllt und vermittelst hydraulisch eingetriebener Kolben unter einem Druck von mehreren 100 (mindestens 200) kg auf den Quadratcentimeter bei mäßig erniedrigter Temperatur zusammengesetzt. Hierdurch wird eine gegenseitige Verschweißung der Kristalle zu einem soliden Kristallblock herbeigeführt, indem die Kristalle in engste Aneinandernäherung gebracht und durch Ankristallisation des gesättigten Lösungsrestes ineinander verkettet werden. *Op.*

F. W. Küster und Max Grüters. Über den Zerfall von gelöster Soda in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd[3]. — Sodalsg. kann aus der Luft CO_2 aufnehmen, oder solche an die Atmosphäre abgeben, und zwar ist ersteres der Fall, z. B. beim Eindampfen der Lsg. in offenen Gefäßen bei Luftzutritt, wenn nämlich die Gleichgewichtsspannung des CO_2 der Lsg. kleiner, letzteres, wenn dieselbe größer ist, als der Partialdruck der CO_2 in der umgebenden Atmosphäre. Um auch dies experimentell zu beweisen, haben die Vff. Sodalsgg. in Silberflaschen mit silbernem Rückflußkühler stundenlang erhitzt; das dabei frei werdende CO_2 wurde durch einen aus Natronlauge zwischen Nickelelektroden entwickelten Knallgasstrom in titriertes Barytwasser geleitet und darin bestimmt.

[1]) Patentbl. **24**, 1277. — [2]) Daselbst, S. 776. — [3]) Ber. **36**, 748—752; Zeitschr. Elektrochem. **9**, 679—682.

Die Abgabe an CO_2 ist beträchtlich; aus n-Lsgg. entweichen in 11 Stunden etwa 10 Proz., in 38 Stunden 16 Proz. Mit Anreicherung an NaOH in der Lsg. wird sie geringer, jedoch spalten noch Lsgg. mit mehr NaOH, als Na_2CO_3 regelmäßig CO_2 ab, so daß nach einer Berechnung die Laugen nach etwa dreijährigem Kochen carbonatfrei sein würden. — Zur Bestimmung der Tension des CO_2 in den Lsgg. wurden sie in 7 m langen Silberspiralen verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, wobei abgegebene CO_2 analog wie oben bestimmt wurde. Erst bei 90° ist die Reaktionsgeschwindigkeit meßbar und es betrug der Dissoziationsdruck der Sodalsg. 0,0055 cm Quecksilber, welcher durch Zusatz von 10 Proz. n-Natronlauge auf ein Drittel vermindert wird. Die Tatsachen erklären die Korrosion der Kesselbleche durch sodahaltige Speisewässer. *Tl.*

Arthur E. Leighton. Notiz über sodahaltiges Kesselwasser[1]). — Fischer[2]) hat auf das natürliche sodahaltige Brunnenwasser in der Umgebung Londons aufmerksam gemacht, welches nach den Versuchen des Vf. die Korrosion der Kesselbleche verursacht, denn es bildet beim Kochen, indem Kohlensäure entweicht, freies Ätznatron, welches die Kessel unter Bildung von Eisenoxyd zerfrißt, während Kalk und Magnesia bis auf Spuren ausgeschieden werden (vgl. vorstehendes Referat). *Tl.*

Bauer. Verfahren zur unmittelbaren Darstellung von festem, überkohlensaurem Natrium. [D. R.-P. Nr. 145746][3]). — Mischt man flüssiges bzw. festes Kohlensäureanhydrid mit kristallisiertem Natriumsuperoxydhydrat, so erhält man direkt überkohlensaures Natrium. *Op.*

Frederick George Donnan und Bryce Chudleigh Burt. Die Löslichkeiten und Übergangspunkte des Lithiumnitrats und seiner Hydrate[4]). — Die Untersuchung erfolgte nach den durch van't Hoff ausgebildeten Methoden. Kryohydratischer Punkt ist — 17,8°, von da ist feste Phase das Trihydrat $LiNO_3 . 3H_2O$. Dieses geht bei + 29,6° in das Semihydrat $2LiNO_3 . H_2O$ über, welches bei 61,1° in das Anhydrid verwandelt wird. *Bdl.*

P. Lebeau. Über die Zersetzung des Lithiumcarbonats durch Hitze[5]). — Die Zers. des Li_2CO_3 beginnt nach Troost[6]) schon unterhalb seines Smp. In einer Stunde entweicht vier Fünftel des CO_2, wenn es im Devilleschen Ofen erhitzt wird, doch gelang die vollständige Zers. nicht. Der Vf. hat Li_2CO_3 im Vakuum auf 1000° erhitzt, das abgespaltene CO_2 kontinuierlich mittels der Luftpumpe entfernt und das Vol. des CO_2 gemessen, zugleich verflüchtigte sich alles resultierende Li_2O. Die Schlußfolgerung zieht der Vf. aus seinen Versuchen, daß Li_2CO_3 schon gegen 600° sich zu zers. beginnt und daß das entstehende Li_2O bei dieser Temperatur vollständig verflüchtigt werden kann; ersteres im Gegensatz zu den übrigen Alkalicarbonaten, letzteres zum Unterschied von den Carbonaten der alkalischen Erden, speziell von $CaCO_3$, welches durch Glühen feuerfestes CaO bildet. Die Versuche sollen fortgesetzt werden. Vgl. diesen JB., S. 495. *Tl.*

---

[1]) Chem. News **87**, 64—65. — [2]) Analyst **26**, 102. — [3]) Patentbl. **24**, 1623. — [4]) Chem. Soc. J. **83**, 335—342. — [5]) Compt. rend. **136**, 1256—1257; Bull. soc. chim. [3] **29**, 795—797. — [6]) Ann. Phys. [3] **51**, 129.

Kalium. Cäsium. Rubidium. Thallium.

Th. W. Richards und E. H. Archibald. Über die Bestimmung des Atomgewichts des Kaliums. — Vgl. diesen JB., S. 510. *Bdl.*

C. L. Hare. Die Bestimmung des Kalis in Düngemitteln, wobei Ammoniak und Ammoniumoxalat durch Kalkmilch ersetzt wird [1]). — 10 g der Probe werden mit 300 ccm W. 30 Min. lang gekocht, noch heiß mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, wobei P_2O_5, Fe, Al u. s. w. ausfallen. Nach dem Abkühlen wird auf 500 ccm aufgefüllt, filtriert, 50 ccm davon (= 1 g Substanz) mit HCl angesäuert und mit Platinlsg. auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 80%igem A. und mit NH_4Cl-Lsg. wie bei der Lindo-Gladdingschen Methode gewaschen. Bei Anwesenheit organischer Substanz werden 10 g mit verd. H_2SO_4 (1 : 1) behandelt, verascht, mit gleicher Säure aufgenommen und wie oben weiter behandelt, wobei die Spur von gel. $CaSO_4$ nichts schadet, da dasselbe mit der NH_4Cl-Lsg. leicht mit fortgewaschen wird. Gegenüber der Lindo-Gladdingschen Methode hat diese Methode den Vorteil, daß sie schneller auszuführen ist, ferner wird das lästige Vertreiben der NH_4-Salze vermieden, welches leicht Verluste mit sich bringt. Vergleichsanalysen zwischen beiden Methoden ergaben brauchbare Resultate. *Tl.*

H. Neubauer. Zur Kalibestimmung nach der modifizierten Finkenerschen Methode [2]). — Entgegnung auf die Kritik, welche der „Düngemittel-Ausschuß“ des Verbandes deutscher Versuchsstationen an der vom Vf. ausgearbeiteten Methode [3]) geübt hat. *Tl.*

C. B. Williams. Methoden zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure und des Kalis in Böden [4]). — Der Vf. hat die bekannten Methoden nachgeprüft und schlägt folgende modifizierte Arbeitsweise zu allgemeinem Gebrauch vor. — 1. *Bestimmung der Gesamtphosphorsäure.* 5 g der fein gesiebten Bodenprobe werden zur Zerstörung der organischen Substanz in einer Pt-Schale geglüht und dreimal unter Umrühren mit einem Pt-Draht mit HFl zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 10 g kohlensaurem Natronkali im Achatmörser fein gerieben und über einem Gebläse geschmolzen. Schale und Schmelze werden in der Wärme mit HCl (1 : 1) digeriert, bis alles gelöst ist, die Schale entfernt und die Fl. zur Trockne eingedampft. Zur Abscheidung der SiO_2 erhitzt man 4 bis 5 Std. im Luftbade auf 110°, löst in verd. HCl, filtriert die SiO_2 ab und wäscht aus. Das Filtrat wird mit soviel HNO_3 versetzt, wie notwendig ist, alle HCl frei zu machen und dann auf 40 ccm eingeengt. Man neutralisiert mit NH_3, fällt mit Molybdänlsg. und bestimmt den Niederschlag mit der Wagnerschen Maschine volumetrisch [5]). — 2. *Bestimmung des Gesamtkalis.* 4 g der Probe werden in einer Pt-Schale mit H_2SO_4 (1 : 1) versetzt, die überschüssige Säure durch vorsichtiges Erhitzen entfernt, fünfmal mit kalifreier HFl zur Trockne

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 416—420; Chem. News 88, 299—301. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 57, 461—476; Ref. Chem. Centr. 74, I, 251. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 481. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 491—496. — [5]) Daselbst 23, 8—12.

gedampft und mit H_2SO_4 (1 : 1) aufgenommen. Man erhitzt, bis alle SO_3-Dämpfe verjagt sind, digeriert mit 20 ccm mit HCl angesäuerten W., engt bis auf 1/3 des Vol. ein, spült alles in einem Maßkolben von 200 ccm Inhalt, erhitzt zum Sieden, fällt Fe, Al und Ca durch NH_3- und NH_4-Oxalat, kühlt ab, füllt zur Marke auf, filtriert und dampft 100 ccm davon, entsprechend 2 g der ursprünglichen Substanz, in einer Porzellanschale zur Trockne, zerstört die NH_4-Salze durch Glühen, nimmt mit 10 bis 15 ccm heißem W. auf, säuert mit 3 bis 4 Tropfen HCl an, filtriert und bestimmt das K_2O nach der Methode Lindo-Gladding als K_2PtCl_6. *Tl.*

F. K. Cameron und G. H. Failyer. Die Bestimmung geringer Quantitäten Kalium in wässerigen Lösungen[1]). — Morrell[2]) hat zur Bestimmung kleiner Mengen Kalium vorgeschlagen, dasselbe als K_2PtCl_6 zu fällen, den Überschuß der Pt-Lsg. sorgfältig zu entfernen, das K_2PtCl_6 in heißem W. zu lösen und aus der mit überschüssigem KJ in der Lsg. erzeugten Färbung die Menge des K durch Vergleichen mit einer in Normallsgg. erhaltenen zu bestimmen. Die rote oder gelbe Färbung beruht auf der Bildung einer Verb., die nicht isoliert und deren Zusammensetzung nicht angegeben werden konnte. Die Vff. haben die Morrellschen Vorschläge experimentell durchgearbeitet und in ihnen eine zuverlässige Methode zu Bestimmung geringer K-Mengen gefunden, wenn folgende Versuchsbedingungen innegehalten werden. Da NH_4-Salze mit $PtCl_4$ Doppelchloride liefern, organische Substanz selbst färben würde, so müssen diese durch Zersetzung mittels H_2SO_4 und nachheriges Glühen entfernt werden. Der Rückstand wird mit Pt-Lsg. in geringem Überschuß und einigen Tropfen HCl aufgenommen und zur Trockne verdampft. Das abgeschiedene K_2PtCl_6 wird durch Asbest filtriert und mit geringen Mengen 95%igem Alkohol sorgfältig ausgewaschen, so daß sicher alles überschüssige $PtCl_4$ entfernt ist, da die Färbung nur auf der vorhandenen Pt-Menge beruht. Das trockene K_2PtCl_6 wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die Lsg. mit einem Tropfen HCl und überschüssigem KJ versetzt. Nach vier- oder mehrstündigem Stehen hat die Färbung ihr Maximum erreicht und wird mit der einer Normal-Lsg. verglichen. Die Färbung ist so eine rote, bei Anwesenheit von noch Spuren A. geht sie in eine gelbe über und ist bei Bestimmung sehr kleiner K-Mengen schlecht mit der Normalfärbung vergleichbar. Bei K-Mengen von 0,75 bis 10 Tln. pro Million geben beide Färbungen gute Vergleichsresultate, während in noch konz. Lsgg. die gelbe Färbung vorzuziehen ist. Die rote Färbung kann dadurch kontrolliert werden, daß man sie in die gelbe überführt und mit einer auf gelb gestellten Normallsg. vergleicht. *Tl.*

Lucian A. Hill. Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Quantitäten von Kalium[3]). — Die Methode eignet sich zur Bestimmung von nur ganz minimalen Spuren von K, wie z. B. im Wasserleitungswasser, und beruht auf der Fällung des K als K_2PtCl_6 und nachfolgender Reduktion desselben mit $SnCl_2$ und HCl, wodurch in

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1063—1073. — [2]) Daselbst **2**, 145; JB. f. 1880, S. 1173. — [3]) Daselbst **25**, 990—992.

der Lsg. eine deutliche Färbung hervorgerufen wird. Zur Ausführung der Methode werden 50 ccm der nach dem gebräuchlichen Gang andrer K-Bestimmungen erhaltenen Lsg. mit 1 ccm verd. H_2SO_4 zur Trockne verdampft, geglüht, mit heißem W. aufgenommen, mit einigen Tropfen HCl angesäuert und überschüssige Pt-Lsg. hinzugefügt. Der eingedampfte winzige Rückstand wird mit 80 proz. A. gewaschen, in kochendem W. gelöst, abgekühlt, auf 100 oder 200 ccm aufgefüllt und 50 ccm davon mit 3 ccm einer SnCl-Lsg. (75 g Sn in 400 ccm HCl gelöst) versetzt, worauf bei Anwesenheit von K eine gelbe Färbung entsteht. Man vergleicht dieselbe mit der in einer Normallsg. von K_2PtCl_6 unter gleichen Bedingungen entstandenen Färbung. Die Normallsg. enthält zweckmäßig 0,00001 g in 1 ccm. *Tl.*

F. W. Küster und Max Grüters. Zur titrimetrischen Bestimmung des Kaliums als Kaliumwismutthiosulfat [1]). — Eine solche Bestimmung ist schon vor längerer Zeit von Carnot [2]) veröffentlicht worden und soll gute Resultate ergeben haben. Eine Notiz über dieselbe in „Lunges Chem.-techn. Untersuchungsmethoden“ [3]) ist den Vff. erst nachträglich zur Kenntnis gelangt, als Versuche über diesen Punkt schon im Gange waren. Die Vff. beweisen dann die Unbrauchbarkeit der Methode, welche teilweise in der Unbeständigkeit des Kaliumwismutthiosulfats und der nicht absoluten Unlöslichkeit desselben in A., teilweise dadurch begründet ist, daß das Salz bei größerem Zusatz von A. Na-Salze mit einschließt. Unerklärlich bleiben die guten Carnotschen Resultate, denen allerdings keine Beleganalysen beigefügt sind. *Tl.*

R. Lorenz und W. Clark. Über die Darstellung von Kalium aus geschmolzenem Ätzkali [4]). — Im Gegensatz zur Darstellung von Natrium, die bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron mit Leichtigkeit vor sich geht, bietet die Abscheidung von Kalium aus geschmolzenem Ätzkali Schwierigkeiten, welche infolge des niedrigeren Sdp. das Kalium = 670° (Sdp. des Na = 742°) durch die Bildung von Kaliumnebeln verursacht werden. Diese Nebel durchziehen die ganze Schmelze, werden teilweise an der Anode in die Ausgangssubstanz zurückverwandelt und bewirken große Stromverluste. Dies haben die Vff. durch Einkapselung der Kathode vermieden. Als Material der Kapsel haben sich Tiegel aus Magnesit von 10 cm Höhe, 2,5 cm innerem Durchmesser und 5 mm Wandstärke vorzüglich bewährt, während Glas, Porzellan, auch Fe und Ni unbrauchbar waren. Die Ausführung geschah in einem eisernen Gefäß mit 500 g Ätzkali, welches durch zweistündiges Schmelzen zunächst entwässert wird. Als Anode dient ein 5 cm breites Eisenblech, als Kathode ein 3 mm dicker Eisendraht, welcher durch einen umgekehrten, am Boden durchlöcherten Magnesittiegel geführt und mit diesem fest verbunden ist. Die Elektrolyse geht am besten von statten, wenn die Temperatur der Schmelze nicht viel über dem Smp. des Ätzkalis gehalten wird, und liefert bei 13,4 Amp. Stromstärke und 15 Volt Spannung in 71 Min. 15,5 g reines Kalium, entsprechend 58 Proz. Stromausbeute. Die Methode zur Darstellung von Baryum aus $Ba(OH)_2$ verwendet, ergab kein Metall, sondern nur BaO,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 325—331. — [2]) Compt. rend. **86**, 480. — [3]) 1, 463. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 269—271.

dessen Bildung vielleicht nach der Gleichung: $Ba(OH)_2 + Ba = 2 BaO + H_2$ zu erklären ist. Gleichen Mißerfolg zeigte die Elektrolyse von $BaCl_2$, während aus NaCl und LiCl die Metalle abgeschieden werden konnten, doch wirkt das abgeschiedene Chlor sehr schädlich auf die Magnesittiegel. *Tl.*

Henri Moissan. Versuche über die Verbindung von Kohlensäure und Kaliumhydrid [1]). — Wenn man einen nur oberflächlich getrockneten CO_2-Strom hintereinander durch zwei mit Kaliumhydrid gefüllte Röhren leitet, so findet nur in der ersten die Bildung von ameisensaurem Kalium statt. Dies Verhalten erklärt sich aus der geringen Menge Feuchtigkeit, welche die CO_2 enthielt. Die mit großer Akuratesse ausgeführten Versuche ergaben, daß absolut trockene CO_2 auf Kaliumhydrid bis $+ 54^0$ gar nicht einwirkt. Bei diesem Punkte aber findet eine lebhafte Einwirkung unter Flammenerscheinung statt. Hingegen genügen ganz geringe Spuren Feuchtigkeit, die z. B. der CO_2-Strom einer Menge von 3 mg Eis, welches auf $- 85^0$ abgekühlt war, beim Darüberleiten entnimmt. Auch flüssige und feste CO_2 wirken in trockenem Zustande nicht auf das Kaliumhydrid. Ganz ähnlich verhalten sich die Hydride des Na, Rb und Cs. Geringe Mengen gasförmiger HCl oder NH_3 haben keinen Einfluß auf die Reaktion. Vgl. Moissan, diesen JB., S. 491. *Tl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Darstellung von Kaliumoxyd. [D. R.-P. Nr. 143215] [2]). — Die Nitrate oder Nitrite des Kaliums, Natriums oder der alkalischen Erden werden mit Kalium oder mit Natrium jeweils annähernd in den stöchiometrischen Verhältnissen und unter Luftabschluß erhitzt. *Op.*

C. Bauer. Die Verarbeitung von Hartsalz und gemengter Kalirohsalze auf Chlorkalium [3]). — Vf. berichtet, welche Veränderungen in der Arbeitsweise in einer für Carnallit gebauten Fabrik vorgenommen werden mußten, als an Stelle von Carnallit Hartsalz zur Verarbeitung kam. Folgende Gesichtspunkte sind hierbei als maßgebend zu betrachten. Gutes Auslösen des KCl aus dem Rohsalz, ein um so wichtigerer Punkt, als der Rückstand 80 bis 85 Proz. vom Rohsalzgewicht beträgt. Möglichstes Vermeiden, daß Kieserit in größerem Prozentsatze in die Laugen gelangt. Vermeidung der Kondensationswasserzufuhr und Einschränkung der Deckoperationen. *Op.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Verfahren zum Lösen von Carnallit auf natürlicher Lagerstätte. [D. R.-P. Nr. 138562] [4]). — Zum Lösen des Carnallits im Sinkwerkbetriebe benutzt man behufs Verminderung der Ausscheidung des Chlorkaliums angewärmtes Wasser bzw. angewärmte Löselauge, deren Lösungsvermögen durch mechanische Bewegung der Soole beschleunigt wird. *Op.*

D. Tommasi. Über die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat [5]). — Die Beobachtungen des Vfs. sind fast identisch mit denen von Bancroft [6]), Burrows [7]) und Brochet [8]). Bei der Elektrolyse

---

[1]) Compt. rend. **136**, 723—727; Bull. soc. chim. [3] **29**, 449—454. — [2]) Patentbl. **24**, 1191. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 1268—1270. — [4]) Patentbl. **24**, 382. — [5]) Compt. rend. **136**, 1005—1006; Bull. soc. chim. [3] **29—30**, 482—483. — [6]) Trans. of Amer. elektrochem. Soc. **1**, 65. — [7]) J. phys. Chem. **6**, 417. — [8]) Compt. rend. **136**, 155—157; vgl. nachstehendes Referat.

einer mit H_2SO_4 angesäuerten Kaliumchloratlsg. findet je nach der Natur der Anode eine Oxydation oder eine Reduktion statt. Mit Platinelektroden bildet sich nur Perchlorat und kein Chlorid. Bei Anwendung einer Kathode aus Pt und einer Anode aus Zn tritt allein an der letzteren eine Reduktion zu KCl ein, welche nicht dem H, sondern dem Zn zuzuschreiben ist nach den Gleichungen: $ClO_3K + 3Zn = ClK + 3ZnO$ und $3ZnO + 3SO_4H_2 = 3SO_4Zn + 3H_2O$. Wenn die Lsg. nicht angesäuert ist, so bemerkt man an der Anode das Auftreten von weißem Zinkhydroxyd. Kaliumperchlorat wird unter gleichen Bedingungen nicht reduziert. — Bringt man in eine $CuSO_4$-Lsg., welche Chlorat enthält, granuliertes Zn, so erwärmt sie sich bis zum Sieden, wobei alles Chlorat zu Chlorid und zugleich Cu zu Oxydul reduziert wird. $KClO_3$ wird ebenfalls bei der Einwirkung von Zn auf Mercurinitrat oder auf Bleiacetat, oder bei Einwirkung von Sn oder Fe auf $CuSO_4$ u. s. w. reduziert, nicht jedoch durch Natriumamalgam. Bei Gegenwart von verd. Essigsäure reduziert Zn das $KClO_3$ nicht, ein Zn-Cu-Paar reduziert es teilweise. *Tl.*

André Brochet. Über eine sogenannte elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats [1]). — Bancroft und Burrows haben bei der Elektrolyse von Kaliumchlorat mit einer Cu-Anode das Auftreten von KCl beobachtet und erklären die Bildung desselben nach der Gleichung: $KClO_3 + 3H_2 = KCl + 3H_2O$. Der Vf. zeigt nun, daß diese nur scheinbar eine Berechtigung hat. Es findet nämlich eine wirkliche elektrolytische Reduktion nicht statt, dieselbe ist vielmehr erst eine Folge der Einwirkung der Cu-Anode. Die elektrochemische Reaktion ist folgende: $2KClO_3 = 2ClO_3 + 2K$; sekundäre Reaktionen in der Folge sind: $Cu + 2ClO_3 = Cu(ClO_3)_2$, $2K + 2H_2O = 2KOH + 2H$; $Cu(ClO_3)_2 + 2KOH = 2KClO_3 + CuO + H_2O$; $CuO + H_2 = Cu + H_2O$. Neben diesem normalen Verlauf findet noch folgender anormaler statt, der ohne den galvanischen Strom erklärlich ist: $Cu(ClO_3)_2 + 6Cu = CuCl_2 + 6CuO$; kocht man nämlich eine konz. $Cu(ClO_3)_2$-Lsg. mit Cu-Spänen, so erfolgt die Bildung eines grünen, basischen Niederschlages, der aus CuO, Chlorat und Chlorid besteht. *Tl.*

Jon Scobai. Über die Zersetzung des Kaliumchlorats neben einigen Beobachtungen über die Zersetzung des Natriumchlorats und des Natriumperchlorats [2]). — Kaliumchlorat liefert beim Erhitzen Sauerstoff, Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat, wovon der Sauerstoff direkt der Gewichtsabnahme entspricht. KCl, $KClO_3$ und $KClO_4$ wurden folgendermaßen nebeneinander bestimmt. In einem Teil wird KCl nach der Volhardschen Methode bestimmt. Das $KClO_3$ wird durch Kochen mit Ferrosulfat und Schwefelsäure zu KCl reduziert und dies titriert. Das $KClO_4$ wird durch Glühen mit Sand im Platintiegel bestimmt. Die Ergebnisse der sehr umfangreichen Arbeit sind kurz folgende: Reines $KClO_4$ zersetzt sich nicht merklich bei 390, 395 und 411°. $KClO_3$ zersetzt sich bei 395° nach zwei parallel laufenden Reaktionen, von denen die Hauptreaktion der Gleichung $4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$, die Nebenreaktion der Gleichung $KClO_3 = KCl + 3O$ ent-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 160—162; Bull. soc. chim. **29**, 156—161; Compt. rend. **136**, 155—157. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 319—347.

spricht. Mathematisch formuliert ist demnach die Hauptreaktion eine solche 4. Ordnung, die begleitende eine solche 1. Ordnung. Ähnliches geschieht bei der Zersetzung von $KClO_3$ in Kaliumnitrat als Lösungsmittel gel., wobei das Kaliumnitrat sich weder zersetzt, noch zersetzend auf KCl und $KClO_4$ einwirkt. $NaClO_3$ zersetzt sich in der Hitze analog dem $KClO_3$. $NaClO_4$ liefert bei seiner Zersetzung ebenso wie andere Perchlorate Chlorat, Chlorid und Sauerstoff. *Tl.*

F. Förster und K. Gyr. Zur Kenntnis der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen [1]). — Der von Nernst als Minimum des Anodenpotentials gefundene Wert von 0,52 Volt für die Elektrolyse einer neutralen n-Jodkaliumlsg. sinkt bei Gegenwart von Alkali. Primär entsteht bei neutralen Lsgg. an der Anode freies Jod, in alkoholischen Lsgg. daneben und im Gleichgewicht mit Jod unterjodige Säure und Hypojodit. In neutraler Lsg. bleiben während und nach der Elektrolyse geringe Mengen von freiem Jod und Alkali im Gleichgewicht mit Spuren von unterjodiger Säure bestehen, während die Hauptmenge des sich bildenden Hypojodits sofort in Jodat verwandelt wird. In stärker alkalischen Lsgg. steigt der Gehalt an Hypojodit, um bei größerer Konz. immer schneller sekundär in Jodat überzugehen. Es entsteht bei gleichen Versuchsanordnungen eine konstante Konz. von Hypojodit, welche von der Stromstärke, Temperatur, dem Jodid- und Alkaligehalt der ursprünglichen Lsg. abhängig ist; ist diese Konz. erreicht, so liefert die Elektrolyse nur noch Jodat. In sehr verd. Lsgg. entsteht an der Anode auch gasförmiger Sauerstoff, dessen Menge mit abnehmender Jodidkonz. und ebenso bei stärkerer Alkalität, höherer Stromdichte und Temperatur steigt. Die Entstehung von Perjodat ist zweifelhaft. — Es werden Vorschriften für eine zweckmäßige elektrolytische Darstellung von Alkalijodaten angegeben. *Tl.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Verfahren zur Haltbarmachung des für die Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren geeigneten kristallinischen Magnesiumkarbonats. [D. R.-P. Nr. 141808] [2]). — Das Produkt wird in Wasser oder indifferenten Salzlsgg. mit Kohlensäure behandelt oder mit bicarbonathaltigen Lsgg. digeriert, behufs Beseitigung der etwa im Überschuß vorhandenen Magnesia. *Op.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Verfahren zur Darstellung von Kaliummagnesiumcarbonat und Kaliumcarbonat. [D. R.-P. Nr. 143408 und 143409] [3]). — Zur Darstellung von Kaliummagnesiumcarbonat durch Einwirkung von Kohlensäure auf eine Magnesiumcarbonat enthaltende Chlorkaliumlsg. wird zwecks vorteilhafter Ausnutzung der Chlorkaliumlsg. die Reaktionswärme durch künstliche Kühlung der Lsg. beseitigt und gleichzeitig die durch rückwirkende Zersetzung des Doppelsalzes herbeigeführte Bildung von Chlorkalium verhindert, indem man das gebildete Doppelsalz mittels eines kohlensäurehaltigen Gasstromes in der Flüssigkeit suspendiert erhält. — Bei der Darstellung von K_2CO_3 durch Zerlegung des Doppelsalzes mit Wasser soll zugleich das neben dem K_2CO_3 entstehende $MgCO_3$ in Form des von dem K_2CO_3 leicht abtrennbaren kristallinischen,

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 215—226. — [2]) Patentbl. **24**, 911. — [3]) Daselbst, S. 1277.

dreifach gewässerten Salzes gewonnen werden. Zu dem Zweck wird die Zersetzung des Doppelsalzes unter sorgfältiger Wärmeregulierung bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur bewirkt und das entstandene $MgCO_3 + 3H_2O$ vom K_2CO_3 rasch getrennt, um seine Umwandlung in $MgCO_3 + 2H_2O$ zu verhindern. — Nach einem Patent (D. R.-P. Nr. 143594) zur Darstellung von $MgCO_3 + 3H_2O$ aus Magnesiahydrat wird letzteres in Wasser oder in wässerigen Salzlsgg. mit einem Überschuß von kohlensäurehaltigen Gasen behandelt, wobei mit der fortschreitenden Bildung von $MgCO_3 + 3H_2O$ der Kohlensäuregehalt in den zugeführten Gasen steigt. — Nach dem Patent (D. R.-P. Nr. 143595) wird zur Darstellung des Doppelsalzes aus KCl und $Mg(OH)_2$ nach Überführung des $Mg(OH)_2$ in $MgCO_3 + 3H_2O$ vor dem Zusatz des KCl ein Teil der Flüssigkeit durch Klären, Abnutschen oder dergl. beseitigt und der Rest der Flüssigkeit mit KCl angereichert, worauf durch Einleiten von CO_2 die Bildung von Kaliummagnesiumcarbonat erfolgt. Durch die Verminderung der Flüssigkeitsmenge wird bessere Ausnutzung des Chlorkaliums erzielt. *Op.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Verfahren zur Darstellung von dreifach gewässertem, reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat. [D. R.-P. Nr. 144742][1]. — Magnesiahydrat wird in einer verdünnten Chlorkaliumlsg. (bis etwa 10 Proz. KCl) mit verdünnter CO_2 behandelt. *Op.*

C. H. Mathewson u. H. L. Wells. Über Jodcyanide von Kalium und Cäsium[2]. — Ähnlich wie Langlois (1860) haben Vff. durch Einw. von Jod auf Cyankalium *Kaliumjodcyanid* erhalten, dem die Formel $KJ.4CNJ.H_2O$ zukommt; kleine, farblose Nadeln, spaltet an der Luft Joddampf ab. Ähnlich wurde *Cäsiumjodcyanid*, $CsJ.2JCN$, dargestellt, zimtartige, rhombische Tafeln, wl. in W. *Bdl.*

Theodore William Richards u. Ebenezer Henry Archibald. Revision des Atomgewichts von Cäsium[3]. — Für das Atomgew. des Cäsiums wurde aus 42 Analysen der Werth Cs = 132,879 auf O = 16,000 gefunden. Die Bestimmungen geschahen nach folgenden Gesichtspunkten: 1. Cäsiumchlorid, welches einmal nach Wells[4] aus dem Cäsiumdichlorojodid, $CsCl_2J$, das andere Mal aus Cäsiumalaun dargestellt war, wurde mittels Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber gewogen. 2. Die Bestimmung geschah analog dem Cäsiumbromid. 3. Cäsiumnitrat zersetzt sich mit Kieselsäure nach der Gleichung: $2CsNO_3 + SiO_2 = Cs_2O.SiO_2 + N_2O_5$. Die Kieselsäure wurde aus reinem Quarzsand hergestellt und mit einer gewogenen Menge Cäsiumnitrat im Platintiegel durch einen besonders konstruierten Ofen bis zur Gewichtskonstanz erhitzt; aus dem Gewichtsverlust, der durch das Entweichen von N_2O_5 bedingt ist, berechnet sich dann das Atomgewicht des Cäsiums. Nach den Gesichtspunkten 1. und 2. haben die Vff. auch eine *Atomgewichtsbestimmung des Kaliums* ausgeführt und dafür den Wert K = 39,140 gefunden. — Alle Bestimmungen wurden mit der peinlichsten Genauigkeit ausgeführt; die Wägungen geschahen mit einer kurzarmigen Wage, welche bei höchster Belastung auf $^1/_{50}$ mg empfindlich war, und es

---

[1]) Patentbl. **24**, 1377. — [2]) Amer. Chem. J. **30**, 428—430. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 353—382. — [4]) Sill. Amer. J. [3] **43**, 17; Chem. News **84**, 2184.

wurden dabei die durch die betreffenden Substanzen verdrängten Luftvolumina berücksichtigt, wozu wieder eine genaue Bestimmung der DD. von $CsCl = 3,972$, $KNO_3 = 2,09$, $CsNO_3 = 3,687$, $CsBr = 4,380$ erforderlich war. Alle erwähnten Salze wurden auf teilweise neuen Wegen besonders sorgsam gereinigt und auf umständliche Art von jeder Feuchtigkeit befreit. Aus den Resultaten ergibt sich als neuer Wert für das *Atomgewicht des Stickstoffs* N = 14,039. *Tl.*

C. Montemartini und G. Mattucci. Über die quantitative Bestimmung von Rubidium und Cäsium[1]). — Nach Gilbert[2]) kann man vorteilhaft zur Abscheidung und Bestimmung des Kaliums eine Lsg. von Natriumkobaltnitrit benutzen. Das Metall fällt als gelbes Kaliumkobaltnitrit auch in Gegenwart der Chloride, Nitrate, Sulfate und Acetate des Li, Na, der alkalischen Erdmetalle, sowie der Metalle der Schwefelammoniumgruppe; dagegen verhindern Phosphor-, Bor- und Kieselsäure die Ausscheidung. Diese Methode läßt sich nach den Versuchen der Vff. auch gut zur Bestimmung von Rubidium und Cäsium anwenden. Die Fällflüssigkeit erhält man durch Auflösen von 10 g Kobaltcarbonat in möglichst wenig Essigsäure, Verdünnen auf 1 l und Vermischen mit 1 l Natriumnitritlösung, welche 130 g $NaNO_2$ enthält. Die Fällung erfolgt bei 40° und wird durch sechs- bis siebenstündiges Digerieren bei dieser Temperatur und nach zwölfstündigem Stehenlassen vollständig. Man filtriert, wäscht mit A. bei 80°, glüht im Rosetiegel im H-Strom, löst den Rückstand in HCl, wobei metallisches Co ungelöst bleibt, filtriert, dampft zur Trockne ein und führt die beiden Metalle mittels Überchlorsäure in $RbClO_4$ und $CsClO_4$ über. *Tl.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften von Rubidium- und Cäsiumhydrid[3]). — Nach Erdmann und Köthner[4]) dargestelltes Rubidium und nach Erdmann und Menke[5]) erhaltenes Cäsium wurden in einem Eisenschiffchen, welches sich in einer horizontalen Glasröhre befand, unter andauerndem Durchleiten eines H-Stromes auf etwa 300° erhitzt, analog der Darstellung des Kaliumhydrids[6]), wobei die Hydride beider Metalle überdestillierten und in schön kristallisiertem Zustande erhalten wurden. — *Rubidiumhydrid* bildet farblose, prismatische Nadeln vom D. 2, *Cäsiumhydrid* farblose, abgeplattete, glänzende Kristalle vom D. 2,7. Im Vakuum unter 300° erhitzt, zersetzen sich beide Produkte in H und sehr glänzendes Metall, welches bei dieser niedrigen Temperatur das Glas nicht angreift. Mit Fl liefern sie schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung Fluoride und HFl. In Cl erfolgt ebenfalls unter Feuererscheinung Bildung eines grünen *Rubidiumsubchlorids* und eines orangefarbigen Cäsiumrückstandes. Br reagiert ebenfalls energisch, J erst beim Erhitzen. In O entflammen beide Hydride schon in der Kälte, desgleichen in Luft unter Bildung der Oxyde. Mit geschmolzenem S entstehen die Sulfide. Bei Erhitzung im N-Strom bilden sich Gemische von Nitrit und Amid, die mit W. NH_3 entwickeln; mit flüssigem P erwärmt entstehen die Phosphide, die mit W. Phosphorwasser-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **23**, 189—201. — [2]) Inaug.-Diss., Tübingen 1898. — [3]) Compt. rend. **136**, 587—591; Bull. soc. chim. [3] **29**, 444—448. — [4]) Ann. Chem. **294**, 55; JB. f. 1896, S. 503. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 259; JB. f. 1899, S. 598. — [6]) Compt. rend. **134**, 18.

stoff bilden; ähnlich wirkt As bei etwas höherer Temperatur. Mit W. zersetzen sich die Hydride nach der Gleichung: $RbH + H_2O = RbOH + H_2$. Im trockenen CO_2-Strom liefern die Hydride erst beim Erhitzen die entsprechenden charakteristischen, ameisensauren Salze [1]. — Überschüssige SO_2 verursacht unter Entflammung die Bildung von Sulfid und Sulfat, während ganz trockene SO_2 unter vermindertem Druck nach $2RbH + 2SO_2 = Rb_2S_2O_4 + H_2$ Hydrosulfit liefert. Mit H_2S reagieren sie unter Erwärmung und Bildung von Sulfid und H. Durch NH_3 werden sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Amide übergeführt: $RbH + NH_3 = RbH_2N + H_2$; gasförmige HCl liefert Chlorid und H. — Oxyde von Pb und Cu werden durch schwaches Erhitzen mit den Hydriden unter Feuererscheinung zu Metall reduziert. *Tl.*

H. W. Foote. Über Cäsiumjodide [2]. — Von Wells [3] und von Wells u. Wheeler [4] sind die Cäsiumjodide, CsJ_3 und CsJ_5, dargestellt worden. Der Vf. beweist hauptsächlich mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen, daß zwischen -4^0 und $+73^0$ tatsächlich nur diese beiden erwähnten Jodide des Cs existieren, was vom theoretischen Gesichtspunkte schon aus der Phasenregel zu vermuten war. *Tl.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften von Cäsium-Ammonium und von Rubidium-Ammonium [5]. — Die Verbindungen wurden durch Zusammenbringen von flüssigem NH_3 mit den Metallen in Drahtform erhalten unter Anwendung des früher beschriebenen Apparates [6]. Die Bildung von Cäsium-Ammonium geschieht unter gewöhnlichem Druck bei 40^0; bei niedriger Temperatur entsteht eine blaue, braunrot reflektierende Fl. Das Cäsium-Ammonium ist kristallinisch, seine Farbe ähnelt der des Zn, ist aber nicht so intensiv, wie die der analogen Na- und Li-Verb. Es entzündet sich an der Luft und verbrennt mit schön leuchtender Flamme. In flüssigem NH_3 ist es ll. zu der erwähnten blauen Fl., welche beim Erhitzen oder im Vakuum dissoziiert und schließlich vollständig in NH_3 und in kleine Cäsiumkristalle zersetzt wird. — Die Einwirkung von gasf. NH_3 auf Rubidium beginnt bei -3^0; unter -75^0 wirkt flüssiges NH_3 nicht mehr auf das Metall ein. Das $RbNH_3$ ist in flüssigem NH_3 zu einer tiefblauen Fl. l., die bei -20^0 einen braunroten Ton annimmt. Die Lsg. hinterläßt nach der Verflüchtigung des NH_3 ein mattweißes, silberähnliches, in kleinen, glänzenden Prismen kristallisierendes Metall. *Tl.*

Henri Moissan. Einwirkung von Acetylen auf Cäsium-Ammonium und auf Rubidium-Ammonium. Darstellung und Eigenschaften der Acetylenverbindungen $C_2Cs_2 . C_2H_2$–$C_2Rb_2 . C_2H_2$ und der Carbide des Cäsiums und Rubidiums [7]. — Die Darstellung der Carbide geschah nach der früher angewendeten Methode zur Gewinnung von K-, Na-, Li- und Ca-Carbid [8]. Die blaue Lsg. von Cäsium-Ammonium in flüssigem NH_3 absorbiert lebhaft Acetylen, wobei sie sich entfärbt und Äthylen frei wird: $3C_2H_2 + 2NH_3Cs = C_2Cs_2 . C_2H_2 + 2NH_3 + C_2H_4$. — Das *Cäsiumcarbidacetylen*, $C_2Cs_2 . C_2H_2$, bildet eine durch-

[1]) Compt. rend. **134**, 261. — [2]) Amer. Chem. J. **29**, 203—212. — [3]) Sill. Amer. J. **43**, 17. — [4]) Daselbst **44**, 42. — [5]) Compt. rend. **136**, 1177—1178. — [6]) Daselbst **127**, 685; JB. f. 1898, S. 593. — [7]) Compt. rend. **136**, 1217—1222. — [8]) Daselbst **127**, 911; JB. f. 1898, S. 503.

scheinende, perlmutterglänzende, weiße Kristallmasse, ist ein äußerst starkes Reduktionsmittel, löst sich in flüssigem NH_3, schm. bei 300° ohne Zers., entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur in Fl-, Cl-, Br- und Joddämpfen, ebenso beim Erwärmen mit P oder As. Mit amorphem Si reagiert es heftig bei 400° unter Feuererscheinung, mit HCl und SO_2 schon in der Kälte, mit CO_2 bei 300°. Schon bei 100° verbrennt es in N_2O_4, mit PbO_2 und CuO explosionsartig und H_2SO_4 und HNO_3 bringen es zur Entflammung. Mit W. zersetzt es sich nach der Gleichung: $C_2Cs_2 . C_2H_2 + 2H_2O = 2C_2H_2 + 2CsOH$. — Das *Rubidiumcarbidacetylen*, $C_2Rb_2 . C_2H_2$, bildet durchscheinende, hygroskopische Kristalle, die bei 300° unter Zers. schm., in CCl_4, ohne dieses anzugreifen, schwimmen, und in Äther zu Boden sinken; es entflammt in Fl-, Cl-, Br- und J-Dämpfen, beim Erwärmen in O, in flüssigem S, P und As, dagegen werden amorphes Si und B nicht angegriffen, PbO_2 und CuO werden lebhaft reduziert, ebenso MnO_2. Mit CO_2, H_2SO_4, HCl reagiert es wie die Cäsiumverbindung. Werden diese Verbindungen im Vakuum schnell auf 300° erhitzt, so zerfallen sie in Acetylen, H, Carbid und Spuren von C. *Cäsiumcarbid*, C_2Cs_2, bildet durchscheinende, schwach braunrot reflektierende Blättchen, die in Fl-, Cl-, Br- und J-Dämpfen entflammen, ebenso beim Erhitzen mit Fe_2O_3, amorphem Si und B. Es zersetzt W. nach der Gleichung: $C_2Cs_2 + 2H_2O = C_2H_2 + 2CsOH$, und fängt, mit HNO_3 oder HCl angefeuchtet, Feuer; im Vakuum auf dunkle Rotglut erhitzt, zerfällt es in Metall und C. — *Rubidiumcarbid*, C_2Rb_2, hat im allgemeinen die gleichen Eigenschaften, wie das C_2Cs_2. Mit metallischem Ca erhitzt, liefert es C_2Ca und Rb, welches sich als glänzender Metallspiegel abscheidet. *Tl.*

M. E. Heiberg. Quantitative elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung[1]). — Nach Fehlversuchen Schuchts[2]) und Neumanns[3]), Thallium quantitativ, rein elektrolytisch abzuscheiden, hat der Vf. eine Methode gefunden, dasselbe aus dem Sulfat an der Anode quantitativ und in gut wägbarer Form als Oxyd niederzuschlagen, und da sich die Halogenverbb., die Carbonate und die Nitrate beider Valenzstufen des Thalliums leicht in das Sulfat überführen lassen, so ist die Methode auch für diese Thalliumsalze anwendbar. Der Vf. elektrolysiert eine Lsg. von 0,2 bis 1 g Sulfat in 80 bis 100 ccm W. unter Zusatz von 2 bis 6 ccm n-H_2SO_4 und 5 bis 10 ccm Aceton in einer mattierten Pt-Schale, die als Anode dient, während eine Pt-Scheibe als Kathode verwendet wird, bei 1,7 bis 2,3 Volt Spannung und 0,02 bis 0,05 Amp. Stromstärke und einer Temperatur zwischen 50 und 55°. Wenn $^1/_2$ ccm der Lsg. in 3 bis 5 ccm 5%iger KJ-Lsg. keine Trübung mehr hervorbringt, ist die Elektrolyse beendet; die Lsg. wird schnell aus der Schale gegossen, diese mit W., A. und Ä. ausgespült, 20 Min. im Trockenschrank bei 160 bis 165° getrocknet, im Exsiccator abgekühlt, gewogen und dies Tl_2O_3 zu Tl_2 umgerechnet. Bei Anwendung von $^1/_2$ g Sulfat ist die Abscheidung in etwa 7 bis 10 Std. vollständig, ein Zusatz von 1 bis 2 g Alkalisulfat befördert dieselbe, bedingt aber sorgfältigeres Auswaschen der Pt-Schale. Der Vf. dis-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 347—354; 37, 80. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 22, 490; JB. f. 1883, S. 1512. — [3]) Ber. 22, 356; JB. f. 1888, S. 2556.

kutiert dann die Gründe für die genaue Innehaltung der oben gegebenen Versuchsbedingungen, nach welchen die Methode sehr genaue Resultate liefert. *Tl.*

Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm. Über Thiocarbamidverbindungen des Thalliums. — Vgl. diesen JB., S. 249. *Bdl.*

Carl Renz. Über Verbindungen von Thalliumsalzen mit organischen Basen. — Vgl. diesen JB., S. 251. *Bdl.*

R. J. Meyer und E. Goldschmidt. Salze und Doppelsalze des dreiwertigen Thalliums [1]). — Schon früher haben R. J. Meyer [2]) über Halogenverbindungen, und Locke [3]), Piccini und Fortini [4]), Marshall [5]) über Sulfate des dreiwertigen Thalliums Mitteilungen gemacht. — *Thallisulfate.* Dieselben sind durch ihre außerordentliche Empfindlichkeit gegen Wasser und selbst feuchte Luft charakterisiert. In der Hitze mit Tl_2O_3 gesättigte verd. Schwefelsäure reagiert noch stark sauer und scheidet beim Eindampfen *Thallischwefelsäure*, $HTl(SO_4)_2 + 4H_2O$ ab, während durch Eindunstung bei niedriger Temperatur $HTl(SO_4)_2 + 6H_2O$ resultiert; aus beiden erhält man das neutrale, wasserfreie Salz $Tl_2(SO_4)_3$ durch Erhitzen auf 220°. — *Thallidoppelsulfate.* Die Stellung des Thalliums im periodischen System ließe die Fähigkeit zur Allaunbildung erwarten, jedoch kann diese wegen des hohen Atomgewichtes des Thalliums = 204 nur eine geringe sein; daher scheinen Thallialaune bei niedriger Temperatur zu existieren, bei gewöhnlicher Temperatur entstehen jedoch solche nicht [6]). Auf Zusatz von K_2SO_4 zu einer Thallisulfatlösung erhält man das basische Salz $Tl(OH)SO_4 . K_2SO_4$, aus welchem durch wiederholtes Auskochen mit Schwefelsäure sowie durch Salpetersäure das neutrale, in W. l. $Tl(SO_4)_2K$ resultiert. Es wurden ferner dargestellt $(NH_4)Tl(SO_4)_2$ und $RbTl(SO_4)_2$ wasserfrei oder mit 4 Mol. H_2O, $LiTl(SO_4)_2 + 3H_2O$ und $NaTl(SO_4)_2 + 2^1/_2 H_2O$. — *Thallithallosulfate* [7]), $Tl_2(SO_4)_3 . Tl(SO_4)_2$, durch Mischen mol. Mengen der entsprechenden Einzellösungen. $Tl_2(SO_4)_3 . 7 Tl_2SO_4 + 6H_2O$, durch partielle Reduktion einer Thallisulfatlsg. mittels H_2O_2. — *Thallithallobromsulfat*, $Tl_2Br_2SO_4$, durch Oxydation von Thallisulfat mit Brom. — *Thalliacetat*, $Tl(H_3C_2O_2)_3$, durch Lösen des Oxyds in siedendem Eisessig, glänzende Blättchen. *Thalliammoniumacetat*, $(NH_4)Tl(C_2H_3O_2)_4$, beständige, glänzende Prismen. — *Thallioxalate*, $HTl(C_2O_4)_2 . 3H_2O$, durch Fällung der Lsg. von Tl_2O_3 in Eisessig durch Oxalsäure. *Tl.*

Valentino Fortini. Über ein neues Doppelseleniat des Thalliumsesquioxydalauns [8]). — Der Vf. beschreibt das Doppelsalz $(SeO_4)_3 Tl_2SeO_4K_2 + 8H_2O$. Es bildet klinoëdrische Kristalle, ist in verd. Säuren ll. und hat ähnliche Eigenschaften, wie das analoge Sulfat. Um es darzustellen, bereitet man Selensäure nach dem Metznerschen Verfahren [9]) und darauf die Seleniate des K und Tl; die Lsg. beider in molekularen Mengen läßt man über H_2SO_4 verdunsten. *Tl.*

---

[1]) Ber. **36**, 238—244. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **24**, 321. — [3]) Amer. Chem. J. **27**, 280. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 451. — [5]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**, 596; **24**, 305. — [6]) Strecker, Ann. Chem. **135**, 207; Willm, Ann. chim. phys. [4] **5**, 5. — [7]) Lepsius, Chem. Centr. **74**, I, 694. — [8]) L'Orosi **25**, 397—399; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 706. — [9]) Compt. rend. **123**, 236.

W. Otto Rabe und H. Steinmetz. Die Oxalate des dreiwertigen Thalliums [1]). — Die Arbeit ist eine Zusammenfassung früherer [2]) und neuerer Untersuchungen der Vff. Oxalsäure fällt aus Thallisalzlsg. ähnlich, wie aus denen der Se, Y und La fast quantitativ weiße Niederschläge von Thallioxalaten, die im Gegensatz zu den Oxalaten der genannten Metalle in Lsgg. von KCl und KNO_2 löslich sind, was zugleich eine qualitative Trennung des Tl von den seltenen Erdmetallen ermöglicht. Entgegen den letzteren und ähnlich wie Al, Fe und Cr hat das Tl die Neigung zur Bildung von sauren Oxalaten, so daß man nur äußerst schwierig das normale Salz, $Tl_2^{III}(C_2O_4)_3$, immer noch mit etwas Thallooxalat verunreinigt, aus alkohol. Lsg. von Thalliformiat erhalten kann. Am leichtesten entstehen die sauren Oxalate vom Typus $Tl^{III}(ClO_4)_2 . R^I$, worin $R^I = H$, K, NH_4 und $(C_6H_5 . NH_3)$ sein kann, und diese Verbindungen sind auch die beständigsten; sie bleiben an feuchter Luft und in kurzer Berührung mit wenig W. rein weiß und zers. sich erst in der Wärme mit viel W., sind also beständiger gegen Hydrolyse als die Thallisalze der stärksten Mineralsäuren. Dagegen werden sie von wäss. Alkalien und NH_3 rasch und vollständig zersetzt, HCl wirkt reduzierend zu gelben Blättchen vom $Tl^{III}Cl_4Tl^I$. Man erhält diese sauren Salze immer bei Einw. von Oxalsäure, Kalium-, Ammonium- oder Pyridinoxalat auf nicht zu stark mineralsaure Lsgg. von Thallisalzen, oder durch Behandlung von Oxalsäure mit Thallihydrat. Arbeitet man in stark mineralsaurer Lsg., so entstehen Verbb. der Formel $Tl_2^{III}(C_2O_4)_5H_4 . x H_2O$, die viel unbeständiger sind und leicht Oxalsäure abgeben. Ferner ließen sich die gegen W. sehr empfindlichen Doppelsalze vom Typus $Tl^{III}(C_2O_4)_3 . R_3^I$ darstellen. Beim Lösen von Thallioxalaten in Lsg. von KNO_2 wurde ein wenig beständiges, gelbes Doppelsalz, $Tl^{III}(C_2O_4)_2 . (NO_2)_2K_3 . H_2O$, erhalten, dagegen gelang es nicht, Chloroxalate zu isolieren. Endlich kann die Thallioxalsäure, $Tl^{III}(C_2H_4)_2H$, noch basische Atomgruppen wie Amine, anlagern und Verbb. vom Typus $Tl^{III}(C_2O_4)_2(Am)_2R$ bilden, die den Dioxalatodiaminchromsalzen Rosenheims [3]) an die Seite zu stellen sind, von denen sie sich aber durch die Unfähigkeit zur Bildung beständiger, komplexer Ionen unterscheiden. Es findet sich eine tabellarische Übersicht über die bisher bekannten Doppelsalze des dreiwertigen Tl. — Neu wurden dargestellt: *Thalliformiat*, $Tl(CO_2H)_3$, und daraus das erwähnte *normale Thallioxalat*, $Tl_2(C_2O_4)_3$. — *Thallioxalsäure*, $Tl(C_2O_4)_2H . 3$ aq., rein weiß, beständig, kristallinisch, wenig l. in W., Säuren und organischen Lsg.-Mitteln, ll. in konz. Lsg. von KCl und KNO_2, wird beim Erhitzen über 200° zu metallischem Tl reduziert. — *$Tl(C_2O_4)_2Tl . 3$ aq.*, durch Erwärmen von Tl_2O_3 mit überschüssiger Oxalsäure; schwer l. Pulver, aus dem Alkalien sofort Tl_2O_3 abscheiden. — *$Tl(C_2O_4)_2K . 3$ aq.*, feinkristallinischer, braunstichiger Körper. — *$Tl(C_2O_4)_2NH_4 . 2$ aq.* — *$Tl_2(C_2O_4)_5H_4 . 6$ aq.*, amorpher Niederschlag, in A. und Ä. unl. — *$Tl(C_2O_4)_3(PyH)_3$* (worin Py = Pyridin), weiße, seideglänzende Kristallschuppen. — *$Tl(C_2O_4)_3(NH_4)_3$*. — Behandelt man $Tl(C_2O_4)_2H$ bei 0° unter absolutem A. mit trockenem NH_3, so bildet sich weißes

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 37, 88—112. — [2]) Ber. 35, 4447. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 337.

$Tl(C_2O_4)_2NH_4 . 2NH_3$, winzige, doppelbrechende Partikelchen, die an feuchter Luft nach NH_3 riechen und sich braun färben. — $Tl(C_2O_4)_2Tl . 2NH_3$ und $Tl(C_2O_4)_2K . 2NH_3$, beide zersetzen sich sofort mit W. — $Tl(C_2O_4)_2PyH . 2Py$ zers. sich mit W., riecht nach Pyridin; die drei letzten Körper wurden unter starker Abkühlung bis — 10 und — 18° erhalten. *Tl.*

Magnesium.

Josef Maria Eder. Das Flammen- und Funkenspektrum des Magnesiums [1]. — Vf. hat die über den ganzen Bereich der Sichtbarkeit und im Ultraviolett gemessenen Linien des Flammen- und Funkenspektrums des Magnesiums zusammen mit den Messungen des Bogenspektrums durch Kayser und Runge, in Tabellen zusammengestellt. An der Luft verbrennendes Mg-Band gibt ein kontinuierliches Spektrum neben einem Banden- und Linienspektrum. Außer den bekannten gehören noch gewisse feine Linienschraffierungen den MgO-Banden an. Die Helligkeit der Mg-Flamme wird hauptsächlich durch das kontinuierliche Spektrum des Magnesiumrauches bedingt, das den optischen Effekt der Banden in Grün überwiegt. Die chemische Wirkung des brennenden Magnesiums sinkt bei λ 3700 stark und erreicht bei $<$ 3400 ihre praktische Grenze. Das Funkenspektrum zeigt weit stärkere, umkehrbare Hauptlinien. Die im Flammenspektrum, sowie im gewöhnlichen Bogenspektrum fehlende Linie 4481,34 läßt sich nicht mit Sicherheit im Sonnenspektrum nachweisen. *Dz.*

A. C. Christomanos. Zur Verbrennung des Magnesiums [2]. — Magnesium verbrennt nur in reinem Sauerstoff oder beim andauernden Erhitzen mittels der Bunsenflamme bei Luftzutritt glatt zu weißem Oxyd. Der größte Tl. des Mg verdampft dabei als weißer Rauch. Bei der Berührung der Magnesiumflamme mit einem kalten, festen Körper entsteht ein von weißem Magnesiumoxyd umgebener, bleigrauer bis tiefschwarzer Fleck, der sich leicht durch Reiben mit einem Lappen oder durch verdünnte HCl entfernen läßt, demnach aus Magnesiummetall besteht. Auf einer vorher stark erhitzten, glatten Marmorfläche entsteht dagegen ein aus Kohle bestehender, nicht verwischbarer („eingeätzter"), in Salzsäure unlöslicher Fleck. Die reduzierende Wirkung des Magnesiums auf CO_2 und Carbonate ist bereits von Cl. Winkler [3] eingehend studiert worden. Vf. untersuchte die auch auf kohlenstofffreien Materialien (Glas, Metalle) mittels der Magnesiumflamme leicht hervorzurufenden, schwarzen Flecke. In relativ reichlichster Menge erhält man dieselben, wenn man die Magnesiumflamme ganz dicht über einer Glasplatte nicht allzu rasch hin und her bewegt. 100 Tle. eines schwarzgrauen Beschlages enthielten 69,05 Proz. Mg, woraus bei der Annahme, daß sich kein Suboxyd gebildet hat, die Zusammensetzung des Beschlages sich zu 78,06 Proz. MgO und 21,94 Proz. Mg berechnen läßt. Die Substanz verbrennt in der Bunsenflamme zu Magnesiumoxyd, gibt mit W. Wasserstoffentw. Magnesiumsuboxyd konnte nicht nach-

---

[1] Denkschr. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Wien 74 (1903); Ref. Chem. Centr. 74, II, 279. — [2] Ber. 36, 2076—2082. — [3] JB. f. 1890, S. 417; f. 1891, S. 494.

gewiesen werden. Durch Abschlemmen mit A. konnte eine Trennung in MgO und in ein sehr magnesiumreiches, fast schwarzes Pulver erzielt werden. *Dz.*

G. Baborovsky. Über das Magnesiumsuboxyd [1]). — Die von Christomanos (siehe vorstehendes Referat) angegebene Zus. des beim plötzlichen Abkühlen einer Magnesiumflamme erhaltenen grauen Beschlages entspricht einem Oxyd Mg_8O_5 (oder Mg_3O_2). Wie nun Vf. festgestellt hat, entspricht die scheinbare Wertigkeit, mit der sich eine Magnesiumanode auflöst, einem Oxyd derselben Formel. Das Magnesium geht innerhalb weiter Grenzen, unabhängig von Temperatur, Stromdichte und Zusammensetzung der Fl. konstant etwa 1,3 wertig in Lsg. Der sich primär bildende, dunkle, unter dem Mikroskop homogen erscheinende Niederschlag läßt sich annähernd reinigen. Er oxydiert sich an feuchter Luft sehr leicht, entwickelt mit W. und Säuren reinen Wasserstoff und dürfte nach Ansicht des Vfs. nicht aus einem Gemenge von Mg und MgO bestehen, wie dies Christomanos für die von ihm untersuchte Substanz annimmt. *Dz.*

Joh. Pinnow. Über die Verbrennung des Magnesiums [2]). — Vf. weist gegenüber Christomanos darauf hin, daß bei der Verbrennung von Mg auch das vergaste Metall vollständig zu MgO verbrannt wird. Der Verlust an Leuchteffekt beschränkt sich auf den geringen, der Asche beigemengten Tl. unverbrannten Mg. Nur wenn nachgewiesen würde, daß beim vollständigen Verbrennen von gasförmigem Mg weniger Licht ausgestrahlt würde, als beim Verbrennen der gleichen Menge im festen Zustande, könnte die Ansicht von Christomanos, daß breite Bänder geeigneter zu Leuchtzwecken sind, zutreffen. *Dz.*

Louis Kahlenberg. Einwirkung von metallischem Magnesium auf wässerige Lösungen [3]). — Bekanntlich wird metallisches Mg von gewissen Salzlsgg. in stärkerem Maße unter H-Entw. angegriffen als von destilliertem W. Vf. hat über diesen Gegenstand weitere Versuche angestellt. In die verwendete Fl. wurde ein sehr reines, an der Oberfläche blankes Mg-Stück von 5 qmm Querschnitt und 57,5 mm Länge gebracht und die in bestimmten Zeiten entwickelten Mengen H gemessen. Folgende Fll. wurden zu den Versuchen verwendet: Destilliertes W., dann A., Glycerin, Rohrzucker, Mannit, Harnstoff, NaCl, Na_2SO_4 in Lsgg., die 1 bis 2 Mol. im Liter enthielten, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ in Lsgg., welche 1, $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Mol pro 1 enthielten, KCl und KCl + $MgCl_2$ in Lsgg. von 1 Mol pro 1, H_2SO_4 und HCl in Lsgg. von $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Mol. Nach $47^1/_2$ Stunden ist aus reinem W. mehr H entwickelt, als aus den Glycerin-, Zucker-, Mannit-Lsgg. Die A.-Lsg. wirkt bedeutend stärker ein als reines W. Bei der Einw. der Harnstofflsg. auf Mg wird NH_3 gebildet. Die Wirkung der NaCl-Lsg. ist stärker als die der Na_2SO_4-Lsg. von gleicher Konz. Von den Mg-Salzlsgg. wirkt die $MgCl_2$-Lsg. am stärksten ein. Die H-Entw. in den 1 Mol enthaltenden Lsgg. ist beim Sulfat stärker als beim Bromid, in den $^1/_{10}$ Mol enthaltenden Lsgg. bei beiden Salzen gleich stark, während sie in den $^1/_{100}$ Mol enthaltenden Lsgg. beim Sulfat stärker ist. Die Lsgg.

[1]) Ber. **36**, 2719—2720. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 810. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 380—392.

mit 1 Mol KCl oder $MgCl_2$ im l sind von gleicher Wirkung. Lemoine[1]) erklärte die Einw. von metallischem Mg auf wäss. Salzlsgg. durch die Ggw. von freien Säuren, welche durch eine geringe hydrolytische Spaltung bedingt ist. Dieser Annahme widerspricht die Tatsache, daß die H-Entw. bei den Salzen des Mg, Ca, Ba, Sr, K, Na, Li sich nicht ändert, wenn die Lsgg. kurz nach dem Eintauchen des Mg alkalisch gemacht werden. Auch einige andere vom Vf. erhaltene Versuchsresultate sind mit der Ansicht von Lemoine nicht vereinbar. Eine mögliche Erklärung liegt nach Ansicht des Vfs. in der Annahme, daß der Lösungsprozeß auf einer Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel beruht, und daß Lsgg. chemische Verbb. von Gelöstem und Lösungsmittel in verschiedenen Verhältnissen seien. Die Einw. von Mg hängt dann von der chemischen Affinität, die zwischen dem Mg und der Lsg. besteht, ab und muß in verschiedenen Lsgg. verschieden sein. Im Einklange hiermit steht die Tatsache, daß die Potentialdifferenz zwischen Mg und den betreffenden Lsgg. dem Grade der Einw. des Mg entspricht. *Dz.*

Charlotte F. Roberts und Louise Brown. Die Einwirkung von metallischem Magnesium auf wässerige Lösungen[2]). — Vff. sind bei ihren Versuchen zu Resultaten gelangt, die von denen Kahlenbergs (siehe vorstehendes Referat) teilweise verschieden sind. Bei ihren Versuchen wurde eine 100 ccm-Gasmeßröhre mit der betreffenden Fl. gefüllt, ein 8 mm langes Stück Mg-Band in die Lsg. gebracht und die Röhre in ein die gleiche Lsg. enthaltendes Gefäß gebracht. Die Versuchsresultate der Vff. weichen, besonders was die Einwirkung von destilliertem W. betrifft, stark von jenen Kahlenbergs ab. Sie fanden, daß Mg *nicht* auf destilliertes W. einwirkt, wenn letzteres durch Kochen von Gasen befreit und unter Luftabschluß abgekühlt worden ist. Auf undestilliertes, sowie auf ungekochtes, destilliertes W. wirkt Mg unter Entw. schwankender Mengen von H ein, ebenso auf nach dem Kochen mit O oder CO_2 behandeltes W. Das H-Äquivalent des Mg kann erhalten werden bei Anwendung wäss. Lsgg. verschiedener Konz. der Chloride von K, Na, Mg, Ba, Ca, Sr, sehr langsam aus $MgSO_4$-Lsg. (wahrscheinlich auch aus den Sulfaten von K und Na). Langsamer wird der H von HCl und H_2SO_4 solcher Stärke, wie sie den betreffenden Salzlsgg. entspricht, entwickelt. Bei gleicher Mg-Oberfläche ist die Einw. der Chloride eine bedeutend schneller verlaufende als bei den entsprechenden Sulfaten. Bei ein und derselben Chloridlsg. ist der Rk.-Verlauf von der Konz. abhängig. Bei äquimolekularen Lsgg. der Chloride von Na, K, Mg, Ca, Sr und Ba entspricht die Schnelligkeit der Einw. der folgenden Reihenfolge: Mg, Ba, Sr, Ca, Na und K. Die Versuchsresultate sind in Tabellen und Kurven zusammengestellt. *Dz.*

F. P. Treadwell. Zur Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen[3]). — Die Nichtfällbarkeit des Mg durch NH_3 bei Ggw. von Ammonsalzen wurde bis vor wenigen Jahren durch die Annahme von komplexen Salzen, $[MgCl_3]NH_4$ oder $[MgCl_4](NH_4)_2$, erklärt. Die Richtigkeit dieser Annahme würde bedingen, daß beim Fällen eines neutralen Magnesiumsalzes mit NH_3 die

[1]) Compt. rend. 129, 291; JB. f. 1899, S. 603, 652. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 801—809. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 37, 326—331.

Rk. verschieden verläuft, je nachdem das Salz mit 1 oder $2\,NH_4$ entsteht. Loven[1]) kam nach Durchführung zahlreicher Versuche zu dem Schlusse, daß die Nichtfällbarkeit des Mg nicht auf komplexe Ionen, sondern auf die Zurückdrängung der Dissoziation des an und für sich wenig dissoziierten NH_3 durch Ammonsalze zurückzuführen ist. Da Vf. nach früheren Versuchen gefunden hatte, daß bei der Fällung von $MgCl_2$ mit überschüssigem NH_3 fast genau die Hälfte Mg herausfällt, war die Möglichkeit der Bildung des komplexen Salzes $[MgCl_4](NH_4)_2$ vorhanden, wodurch auch erklärt wurde, daß bei längerem Stehen sich immer mehr $Mg(OH)_2$ ausscheidet. Bei den neuerlich angestellten Versuchen wurde gefunden, daß bei 17° durch einen großen Überschuß von NH_3 von 100 Proz. Mg 48,7 Proz. sofort und nach 24 Stunden 84,6 Proz. gefällt wurden [bei 0° 43,8 Proz. sofort, 78,1 Proz. nach 24 Stunden]. Durch weniger NH_3 wurde sofort $^1/_5$, nach 24 Stunden bedeutend weniger als die Hälfte gefällt. Dies, sowie die Resultate der Mol. Best. einer Lsg., welche $1\,MgCl_2 : 2\,NH_4Cl$ enthielt, auf kryosk. Wege beweisen, daß $MgCl_2$ mit NH_4Cl kein komplexes Salz bildet, die Lovensche Ansicht also richtig ist. *Dz.*

M. Monhaupt. Zur Untersuchung wasserlöslicher Salzgemische. (Bestimmung von $MgSO_4$). — Siehe diesen JB., S. 264. *Op.*

E. Rupp. Über eine titrimetrische Bestimmung des Magnesiums[2]). — Vf. hat gemeinschaftlich mit Bergdolt die Arsensäure zu Metalltitrationen zu verwenden gesucht. Es wurden zunächst die verschiedenartigsten Reduktionsmittel zwecks Überführung von As_2O_5 in As_2O_3 erprobt, um die einfachste, volumetrische Bestimmungsweise der Arsensäure zu ermitteln. HBr, Ferrosalze, Oxalsäure, Ameisensäure erwiesen sich als nicht verwendbar. Es ergab sich, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen As_2O_3 und As_2O_5 sich einstellt, wenn angenähert $^2/_3$ der angewandten As_2O_5 reduziert sind, was für die schon früher von anderer Seite angegebene Verbindungsfähigkeit der arsenigen Säure und Arsensäure sprechen würde. Es wurde nun von dem von Younger[3]) und Gooch und Moris vorgeschlagenen Verfahren Gebrauch gemacht, Arsensäure mit JK zu destillieren und im Rückstande die gebildete As_2O_3 mit Jod zu titrieren. Bei der Bestimmung des Mg oder der Arsensäure als arsensaures Ammonmagnesium erfolgt eine durch die Löslichkeit des Doppelsalzes bedingte Korrektur nach den von Fresenius aufgestellten Tabellen. Durch Messen der überschüssigen Arsensäure in aliquoten Filtratteilen konnte die Korrektur umgangen werden, da schon nach 12 stündigem Stehenlassen des Niederschlags in kühleren Temperaturen brauchbare Werte erhalten wurden. Die Fällung muß heiß erfolgen. Bei kalter Fällung werden wahrscheinlich infolge Adsorption löslichen Arsenats zu hohe Resultate erhalten. Über weitere Titrationen mittels Arsensäure wird Vf. später berichten. *Dz.*

H. Ost. Das Verhalten des Chlormagnesiums im Dampfkessel[4]). — Vf. erwidert auf die von Feld[5]) geübte Kritik seiner Arbeit[6]). Er weist darauf hin, daß Feld die Ansichten über die elektrolytische Dis-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 404. — [2]) Arch. Pharm. 241, 608—613. — [3]) JB. f. 1890, S. 2415. — [4]) Chemikerzeit. 27, 87—88. — [5]) Daselbst 26, 1099. — [6]) Daselbst, S. 819.

soziation in unrichtiger Weise anwendet. Eisen wird von den am stärksten dissoziierten Salzen, KCl, NaCl, gar nicht aufgelöst. Die Auflösung von Kupfer durch Chloride ist auf die Bildung von Doppelsalzen zurückzuführen, die mit Sulfaten sich nicht bilden. Die Oxydation des Eisens ist bei Sulfaten besonders stark, während die Dissoziation derselben am geringsten ist. $MgCl_2$ und $CaCl_2$ unterscheiden sich hinsichtlich ihrer hier in Betracht kommenden Wirkung nur insofern voneinander, als die normale Rk. $FeCl_2 + Mg(OH)_2 = MgCl_2 + Fe(OH)_2$ innerhalb enger Grenzen auch umkehrbar ist, die entsprechende Rk. mit $CaCl_2$ hingegen nicht. Die Annahme einer primären Oxydation des Eisens durch Wasserzersetzung und des sekundären Vorgangs, bestehend in der Auflösung des Eisenoxyduls, ist daher berechtigt. Der von Kosmann[1]) gemachte theoretische Einwand ist dem Vf. in der gegebenen Form nicht verständlich. *Dz.*

Fr. Schreiber. Über Korrosionen von Dampfkesseln[2]). — Bei Anwendung eines Kesselspeisewassers, welches im Liter 0,0311 g $MgCl_2$, 0,0766 g $CaSO_4$, 0,0816 g $MgSO_4$, 0,1502 g überschüssiges Na_2CO_3 enthielt, wurden bei einem Kessel, hauptsächlich in der Umgebung des Wassereintritts, Korrosionen beobachtet. Die noch vorhandenen Magnesiasalze setzen sich im Dampfkessel mit dem überschüssigen Natriumcarbonat zu basischem Magnesiumcarbonat, $Mg(OH)_2 . MgCO_3$, und freier Kohlensäure um, das basische Carbonat zerfällt dann weiter in Magnesiumoxyd und CO_2. Die freiwerdende Kohlensäure in Verb. mit dem in W. gelöstem Sauerstoff bewirkt die Korrosion. Bei Ggw. von überschüssiger Kohlensäure entsteht l. Eisencarbonat, welches durch Sauerstoff in das unl. Hydroxyd übergeht. Für diese Anschauung bietet auch die angeführte Analyse des Kesselschlamms Anhaltspunkte. Die zerstörende Eigenschaft des Chlormagnesiums im Dampfkessel wird vielfach überschätzt; in den meisten Fällen dürfte der Luftsauerstoff und die Kohlensäure eine größere zerstörende Wirkung ausüben. Es empfiehlt sich, durch Vorwärmung des Kesselspeisewassers, den gelösten Luftsauerstoff und die Kohlensäure zu entfernen. Es muß auch darauf geachtet werden, daß bei Verwendung von gereinigtem Kesselspeisewasser die Salzkonz. im Kessel nicht zu groß wird. Besonders wirkt Na_2SO_4 in höherer Konz. durch stattfindende Reduktion zu Sulfid korrodierend. In einem Kesselansatze wurden neben Natriumsulfat geringe Mengen Schwefelnatrium, in einem anderen neben Fe_2O_3 Schwefeleisen gefunden. Bei Anwendung von gereinigtem W. ist es ratsam, die Kessel alle 1 bis 2 Tage abzulassen. Im Dampfraum eines Kessels wurde beim Reinigen auf der Kesselwand ein metallisch glänzender, silbergrauer Überzug beobachtet, der der Hauptsache nach aus reinem Magnesiumhydroxyd bestand. *Dz.*

v. Glenck, Kornmann u. Cie. Verfahren zur Darstellung von Bittersalz aus Sole. [D. R.-P. Nr. 135834][3]). — Dies Verfahren zur Darst. von Bittersalz aus Sole besteht darin, daß man durch passenden Zusatz von Ätzkalk und gipsaussalzenden Salzen (z. B. Glaubersalz) ein ungefähr äquimolekulares Gemenge von Magnesia und Gips fällt, dieses mit Kohlensäure behandelt, das erhaltene Gemenge von Magnesium-

[1]) Chemikerzeit. 26, 1176. — [2]) Daselbst 27, 327. — [3]) Patentbl. 24, 193.

carbonat und Gips durch Verrühren mit Wasser umsetzt und die erhaltene Lsg. von Magnesiumsulfat auf Bittersalz verarbeitet. *Op.*

Rudolf Woy. Ein interessanter Fall von Ausschwitzungen auf Ziegeln [1]). — Bei einem Neubau zeigten sich starke Ausschwitzungen von schneeweißen Krusten und als dünner, grüner Belag. Erstere waren $MgSO_4$, letzterer ein Vanadinat. Die ursprünglichen Ziegel, welche nach dem Brande auf Kohlenschlacke lagerten, hatten von dort $MgSO_4$ aufgesaugt. Das Ziegeleigebäude war in kaum 1 m Tiefe durch eine Thonschichte abgeschlossen, welche ein Versinken der aus der Schlacke stammenden wasserlöslichen Salze verhinderte. Die oberste Schlackenschichte zeigte an einem sehr trockenen Tage über 10 Proz. $MgSO_4$. Bei trockener Witterung wittert das $MgSO_4$ an den Ziegeln in Form von Kristallnadeln oder Krusten aus, bei feuchter Witterung saugt der Ziegel das Salz wieder ein. Durch Abfegen der Krusten an besonders trockenen Tagen ließen sich die Ausscheidungen am besten entfernen. *Dz.*

W. Meyerhoffer. Über tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits [2]). — Die tetragenen Doppelsalze stellen Phasenkomplexe von 3 Komponenten dar; sie stellen einerseits Doppelsalze dar, andererseits müssen sie den für die reziproken Salzpaare gültigen Sätzen folgen. Ein tetragenes Doppelsalz muß mindestens zwei, kann aber auch drei Bildungstemperaturen besitzen. Der Kainit bildet sich bei Anwesenheit von Carnallit bei 76°, bei Anwesenheit von Langbeinit bei 85°. Vf. erörtert an einigen Beispielen die „Charakteristik" der Lsgg.; es sind dies gewisse Beziehungen, die sich zwischen den Zusammensetzungen der Lsgg. und der Art ihrer Bodenkörper ableiten lassen, wenn auch die Zus. der Lsgg. noch nicht bekannt ist. Es wird dann die Polytherme, das sind die „Gleichgewichtszustände bei verschiedenen Temperaturen" des Kainits diskutiert. Es ergibt sich, daß außer den beiden Hauptbildungstemperaturen bei 76° und 85° der Kainit noch zwei sekundäre Bildungspunkte bei tieferen Temperaturen besitzt. Diese Eigentümlichkeit kommt nicht jedem tetragenen Salze zu. Bezüglich der Schreibweise des Kainits sind zweierlei Formeln in Gebrauch, nämlich $MgSO_4 . KCl . 3 H_2O$ und $MgSO_4 . K_2SO_4 . MgCl_2 . 6 H_2O$. Vom Standpunkte des Verhaltens in wäss. Lsg. ist die erste Formel als die einzig berechtigte anzusehen. Nach der gegenwärtigen Ansicht ist der Kainit auf sekundärem Wege entstanden, d. h. durch Einw. von Tageswässern auf die Salzlager. Nach der von Precht geäußerten Anschauung ist auch das Hartsalz sekundär aus Carnallit und Kieserit entstanden, indem die Tageswässer $MgCl_2 . 6 H_2O$ des Carnallits wegwaschen. Gegen diese Annahme lassen sich jedoch Einwände geltend machen. Zum Schlusse wird die Technologie des Kainits und zwar besonders die Verfahren von Douglas, Precht und das Verfahren der konsolidierten Alkaliwerke zu Westerregeln zur Reinigung und Verarbeitung von Kainit besprochen. Die Prinzipien derselben lassen sich an der Hand der Kainitpolytherme genau verfolgen, obwohl die bisher bekannten Löslichkeitsdaten nicht genügen, um diese Verfahren bis ins Einzelne zu beleuchten. *Dz.*

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. **9**, 62—66. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 145—173.

Th. Kämpfer. Tabelle zur Berechnung des Magnesiumpyrophosphats auf Phosphorsäure auf Grundlage der vom 1. Januar 1903 an geltenden internationalen Atomgewichte. (Koëffizient 0,637 572) [1]). — Die Tabelle gibt für alle Gewichtsmengen von 0,0001 g bis zu 0,4000 g $Mg_2P_2O_7$ direkt die entsprechenden Gewichtsmengen P_2O_5 in g an. *Dz.*

A. de Schulten. Dimagnesiumphosphat und -arseniat. Künstliche Darstellung des Newberyits [2]). — Der Newberyit von der Formel $MgHPO_4 + 3H_2O$ wurde bei den verschiedensten Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 150° erhalten. Beim Erhitzen der Lsg. auf 150° im geschlossenen Rohre entstanden monokline Tafeln, beim Eindampfen der essigsauren Lsg. auf dem Wasserbade oktaëdrische Formen und beim Eindampfen im offenen Kolben auf dem Wasserbade bei Ammoniakzusatz nach 14 Tagen Tafeln nach der Querfläche. Das von Debray beschriebene Magnesiumdiphosphat mit 4,5 H_2O ist offenbar ein Gemisch des Newberyits mit dem Salze $+ 7H_2O$. — Außer dem von Haushofer untersuchten Dimagnesiumarseniat $MgHAsO_4 + 7H_2O$ wurde noch das Salz $2HMgAsO_4 + H_2O$ dargestellt. *Hz.*

A. de Schulten. Trimagnesiumphosphat und -arseniat. Künstliche Darstellung des Bobierrits und Hoernesits [3]). — Bei 10° entsteht aus verdünnten Lsgg. von Magnesiumsulfat, Dinatriumhydrophosphat und etwas Natriumdicarbonat das Trimagnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2 + 22H_2O$, das bei zweistündigem Erhitzen 18 H_2O abgibt. Der Rest des Kristallwassers wird nur langsam ausgetrieben. $Mg_3(PO_4)_2 + 8H_2O$, der Bobierrit, wurde in meßbaren Kristallen erhalten durch Erhitzen einer Lsg. von 3,7 g $MgSO_4 + 7H_2O$ in 1,5 l H_2O bei tropfenweisem Zusatz von 3,6 g $Na_2HPO_4 + 12H_2O$. Es kann auch eine geringe Menge Natriumdicarbonat zugesetzt werden. — Die analogen Arseniate $Mg_3(AsO_4)_2 + 22H_2O$ und $+ 8H_2O$ (Hoernesit) wurden in ähnlicher Weise gewonnen. *Hz.*

A. de Schulten. Struvit und künstlicher Arsenstruvit. Gleichzeitige Darstellung von Struvit und Newberyit, von Arsenstruvit und Rößlerit [4]). — Aus Diammoniumhydrophosphat, Ammoniumsulfat, Phosphorsäure und $MgSO_4 + 7H_2O$ in Wasser entstehen nach 24 Stunden Struvitkristalle, $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$. Bei längerem Liegen der Kristalle in der Mutterlauge entsteht Newberyit, welcher bei Zusatz von mehr Magnesiumsalz auf Kosten des Struvits allein gebildet wird. — In derselben Weise entstehen Arsenstruvit und Rößlerit. *Hz.*

Ch. Porcher und M. Brisac. Über einige Aminomagnesiumphosphate: Methylamino- und Trimethylaminophosphat [5]). — Wird eine Lsg. des Chlorhydrats des Methyl- oder Trimethylamins mit einer 10- bis 15%igen Lsg. von Dinatriumphosphat versetzt, entsprechend verdünnt und $MgSO_4$-Lsg. zugefügt, so fällt nur eine geringe Menge eines kristallinischen Niederschlages aus, der durch 2 bis 3 Tropfen HCl wieder in Lsg. gebracht wird. Setzt man nur tropfenweise die

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 43, besondere Beilage, 1—25. — [2]) Bull. soc. franç. Minéral. 26, 24—29; Ref. Chem. Centr. 74, II, 802. — [3]) Bull. soc. franç. Minéral. 26, 81—86; Ref. Chem. Centr. 74, II, 802—803. — [4]) Bull. soc. franç. Minéral. 26, 95—98; Ref. Chem. Centr. 74, 803—804. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 29, 587—591.

freie Base bis zur stark alkalischen Rk. zu, so scheidet sich das Aminomagnesiumphosphat in kristallinischer Form aus. Man kann auch die das Chlorhydrat der Base und Dinatriumphosphat enthaltende Lsg. zuerst mit der freien Base alkalisch machen und hierauf die $MgSO_4$-Lsg. allmählich zusetzen. Das Phosphat, die freie Base und das Chlorhydrat müssen gegenüber dem $MgSO_4$ im großen Überschusse vorhanden sein. Die erhaltenen Niederschläge läßt man 24 Stunden absetzen, filtriert, wäscht mit W., A., Ä. und bringt durch kurzes Erhitzen auf 40° anhaftende Spuren von Ä. weg. Das *Methylaminomagnesiumphosphat*, $PO_4MgNH_3 . CH_3$, kristallisiert mit $6 H_2O$, das *Trimethylaminomagnesiumphosphat*, $PO_4MgNH(CH_3)_3$ mit $4 H_2O$. Die beiden Aminomagnesiumphosphate sind noch weniger beständig als das Ammoniummagnesiumphosphat; sie geben beim Trocknen im Vakuum oder bei mäßiger Temperatur neben W. Amin ab. Das Trimethylaminsalz ist weit leichter zersetzlich als das Monomethylaminsalz. *Dz.*

M. Brisac. Über einige Aminomagnesiumarsenate: Methylamino- und Trimethylaminomagnesiumarsenat [1]). — Die Bildung dieser Verbb. erfolgt in gleicher Weise wie die der entsprechenden Phosphate. 1 g des Aminchlorhydrats in 5 ccm W. wird mit einer Lsg. von 7 g Natriumarsenat in 35 ccm W. versetzt, die Fl. durch tropfenweisen Zusatz von freiem Amin stark alkalisch gemacht und nun eine Lsg. von 4 g $MgSO_4$ in 20 g H_2O hinzugefügt. Es fällt rasch ein weißer, kristallinischer Niederschlag, der sich beim Umrühren noch vermehrt. Das *Methylaminomagnesiumarsenat*, $AsO_4MgNH_3 . CH_3$, kristallisiert mit 8 Mol. H_2O, das *Trimethylaminomagnesiumarsenat*, $AsO_4MgNH(CH_3)_3$, mit 6 Mol. H_2O. Die Arsenate zers. sich noch leichter als die Phosphate. *Dz.*

William Marsh. Verfahren zur Herstellung von Magnesiumcarbonat. [D. R.-P. Nr. 142558] [2]). — Zur Verbesserung des Verfahrens nach Pattinson setzt man dem mit Kohlensäure zu behandelnden gebrannten Dolomit oder Magnesit Kohlenpulver oder Paraffin und dergleichen zu, und erhält dadurch mehr Magnesiumcarbonat als nach dem alten Verfahren. Der zugesetzte Stoff (Kohle) soll die Kohlensäure zurückhalten und zwischen die Magnesitteile Trennungsflächen legen, wodurch die Angriffsfläche des Magnesits vergrößert wird. *Op.*

F. K. Cameron und A. Seidell. Die Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte [3]). — Es wird darauf hingewiesen, daß man bei Versuchen über die Löslichkeit von Magnesiumcarbonat unter scheinbar gleichen Bedingungen recht schwankende Resultate erhält. Es ist aber aus der Arbeit nicht zu ersehen, welche von den verschiedenen Modifikationen und Verbindungen, die als Magnesiumcarbonat bezeichnet werden, angewandt wurden, und ob immer auf die Ggw. eines wohl definierten Bodenkörpers geachtet wurde. Untersucht wurde die Löslichkeit in Ggw. von atmosphärischer Luft und reiner CO_2 in reinem W. und in Lsgg. von NaCl und Na_2SO_4. In NaCl-Lsgg. beobachteten Vff. eine größere Löslichkeit als in W.; es sinkt aber die Löslichkeit bei steigender Kochsalzkonz., was Vff. für einen Widerspruch gegen die Theorie der elektrolytischen Dissoziation

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 591—592. — [2]) Patentbl. 24, 1059; vgl. auch diesen JB., S. 509 u. 510. — [3]) J. phys. Chem. 7, 578—590.

ansehen, weil sie eine — recht naheliegende — Erklärung dieses Verhaltens nicht finden konnten. *Bdl.*

G. v. Knorre. Über das Magnesiumcarbonat und einige Doppelverbindungen desselben [1]). — Das Magnesiumcarbonat und seine Doppelverb. sind heute durch das sog. *Magnesia-Pottascheverfahren* von großem Interesse. Das von Ch. R. Engel zuerst beschriebene Verfahren beruht darauf, daß beim Einleiten von CO_2 bis zur Sättigung in eine gesättigte Lsg. von KCl, in welcher kristallisiertes Magnesiumcarbonat ($MgCO_3 + 4 H_2O$) suspendiert wird, ein kristallisiertes Doppelsalz von der Formel $KHCO_3 + MgCO_3 + 4 H_2O$ zur Ausscheidung gelangt. Die weitere Verarbeitung des Doppelsalzes auf Pottasche kann nun in der Weise erfolgen, daß es durch Wasser unter Druck bei 140° zerlegt wird, wobei K_2CO_3 in Lsg. geht, basisches Magnesiumcarbonat unl. zurückbleibt; das Doppelsalz kann auch durch Erhitzen in ein Gemisch von MgO und K_2CO_3 verwandelt und die Pottasche durch W. extrahiert werden. Vf. stellte Untersuchungen über das Verhalten der bei dem Verfahren in Betracht kommenden Verbb. an. $MgCO_3 + 3 H_2O$, welches nach drei verschiedenen Methoden dargestellt wurde, läßt sich ohne Zers. mit W. auswaschen und in grobkristallinischer Form ohne Verwitterung an der Luft trocknen. D^{18}_{18} 1,808. Das von Kippenberger [2]) beschriebene Carbonat, $4 MgCO_3 + 15 H_2O$, konnte nicht erhalten werden. — *Kaliummagnesiumcarbonatdoppelsalze.* Für das Magnesia-Pottascheverfahren kommt fast ausschließlich das *Doppelsalz* $MgCO_3 . KHCO_3 . 4 H_2O$ in Betracht. Bei Behandlung mit k. W. geht dasselbe zunächst als solches in Lsg.; nach einiger Zeit erfolgt Ausscheidung von $MgCO_3 . 3 H_2O$. D^{18}_{18} 1.984. Das *Doppelsalz* $K_2CO_3 . MgCO_3 + 4 H_2O$ wurde nach dem von Deville angegebenen Verfahren dargestellt. Da dieses Salz durch W. leicht zers. wird, so sind zur Darst. desselben möglichst konz. K_2CO_3-Lsgg. zu wählen. — *Natriummagnesiumcarbonat.* K und Na verhalten sich bezüglich der Bildung von Magnesiumdoppelsalzen sehr verschieden. Bei der Einw. von überschüssigem Na_2CO_3 auf Magnesiumsalze lassen sich keine Doppelsalze erhalten. Daß das Na nicht so leicht Magnesiumcarbonatdoppelsalze bildet, ergibt sich auch aus dem Umstande, daß die nach dem Magnesiaverfahren hergestellte Pottasche kein Na enthält. Die Darst. des Natriumdoppelsalzes gelang bei Anwendung einer Sesquicarbonatlsg. Das Salz wird durch k. W. nur wenig angegriffen. Die Angabe Devilles, daß das Salz $MgCO_3 . Na_2CO_3$ isomorph mit dem Dolomit sei, konnte nicht bestätigt werden. — *Ammoniummagnesiumcarbonatdoppelsalze.* In der Literatur sind die den K-Salzen analog zusammengesetzten Salze $(NH_4)_2CO_3 . MgCO_3$ und $NH_4HCO_3 . MgCO_3 . H_2O$ beschrieben. Das letztere soll nach Engel [3]) nicht existieren. Vf. konnte dasselbe aber durch Einw. von Ammoniumdicarbonat auf 10%ige $MgCl_2$-Lsg. erhalten. Das Dicarbonatdoppelsalz ist leicht zersetzlich und geht beim Liegen an der Luft oder unter W. rasch in $MgCO_3 . 3 H_2O$ über. Die Doppelverb. $(NH_4)_2CO_3 . MgCO_3 . 4 H_2O$ ist viel beständiger. Vf. wurde bei dieser Arbeit von Al. Ringk unterstützt. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 34, 260—285. — [2]) JB. f. 1894, S. 567. — [3]) JB. f. 1899, S. 609.

Calcium.

Wilhelm Borchers und Lorenz Stockem. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium. [D. R.-P. Nr. 144667][1]. — Elektrolysiert man elektrisch im Schmelzfluß gehaltenes Calciumchlorid oder andere Haloidsalze in bekannter Weise mit einer kleinen Elektrode einer großen Anode gegenüber, so scheidet sich das Calcium bei mäßiger Rotglut der Schmelze, solange die Temperatur, besonders der Kathode selbst und des sich darauf ablagernden Metalles, den Smp. des Calciums nicht erreicht oder gar überschreitet, in schwammigem Zustande an der Kathode ab. Der Metallschwamm kann durch Pressen innerhalb der Schmelze vor dem Pressen verdichtet werden. *Op.*

W. Borchers und L. Stockem. Zu den Mitteilungen der Herren Ruff und Plato über die Gewinnung des Calciums[2]. — Gegenüber Ruff und Plato[3], welche die Angabe machten, daß die Vff. mit ihrem Verfahren der Calciumgewinnung nicht zu gleich günstigen Resultaten gekommen seien, wie sie, wird hervorgehoben, daß die App. und Verfahren von Ruff und Plato bloß die schon vor 50 Jahren von Bunsen und Matthiesen festgestellten Bedingungen zur elektrolytischen Abscheidung des Calciums erfüllen, daß mit denselben günstigere Resultate als nach dem Verfahren der Vff. nicht erzielt werden können, da bei der Arbeitsweise von Ruff und Plato das Calcium sich während der Elektrolyse oberhalb seines Smp. mit einem so großen Überschusse von $CaCl_2$ in Berührung findet, daß eine dauernde schnelle Chlorürbildung unvermeidlich ist. *Dz.*

Otto Ruff und Wilhelm Plato. Zu den Mitteilungen der Herren Borchers und Stockem über die Gewinnung des Calciums[4]. — Bezüglich der Isolierung des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls ist das Verfahren von Borchers und Stockem (siehe vorstehendes Referat) nur eine unvollkommenere Vorstufe des Verfahrens der Vff., da dieselben den bei jenem Verfahren resultierenden Metallschwamm mit 90 Proz. Calcium durch zweckmäßiges Regeln zu regulinischem Metall zusammenschmelzen und mit einem Gehalte von 99,3 Proz. Metall isolieren können. *Dz.*

Joseph H. Goodwin. Die elektrolytische Darstellung des Calciums[5]. — Vf. beschreibt an der Hand einer Skizze einen von ihm konstruierten Ofen zur Darst. von Ca, mit dem gute Ausbeuten an Metall erhalten wurden. Als Ausgangsmaterial dient wasserfreies $CaCl_2$. Die Reinheit des erhaltenen Metalls variiert mit der des Chlorids. Bei der Anwendung eines aus gewöhnlichem Calcit hergestellten Chlorids wurde ein Metall mit 94,80 Proz. Ca, 4,16 Proz. Mg, 1,03 Proz. Fe erhalten. Das Metall ist sehr brüchig, glänzt an der Bruchfläche stärker als Stahl und ist von grauweißer Farbe. Geschnittene Flächen zeigen einen gelblichen, dem Neusilber ähnlichen Ton. Unter Petroleum aufbewahrt behält das Metall seinen Glanz. *Dz.*

---

[1]) Patentbl. 24, 1457. — [2]) Ber. 36, 17—18. — [3]) Ber. 35, 3612. — [4]) Ber. 36, 491. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 873—876.

Poulenc Frères und Maurice Meslans. Verfahren zur Herstellung von Calcium-Aluminiumlegierungen mit hohem Calciumgehalt. [D. R.-P. Nr. 144777][1]. — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß das Calcium sich leicht in jedem gewünschten Verhältnis mit Aluminium verbindet, wenn dieses im geschmolzenen Zustande als Kathode bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Calciumsalzes (bzw. des Chlorids) benutzt wird. Es lassen sich so Legierungen mit einem Gehalt bis zu 97 Proz. Ca herstellen, die die wesentlichen Eigenschaften des reinen Calciums zeigen. *Op.*

A. C. Christomanos. Zur quantitativen Trennung von Kalk und Magnesia auf indirektem Wege. Die Magnesite Griechenlands[2]. — Bei der großen Einfachheit und Schnelligkeit der indirekten Analyse empfiehlt sich deren Anwendung bei der Analyse der viel Magnesiumsalze enthaltenden Mineralwässer, des Magnesits und des Dolomits. Bei der Mineralwasseranalyse wird der Rückstand nach der Abscheidung von SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 unter Sodazusatz zur Trockne gebracht, die Ammonsalze verflüchtigt, mit Sodalösung aufgenommen und mit heißem W. alles Lösliche weggebracht. Die zurückbleibenden Carbonate von Ca und Mg (*a*) werden bei 200° bis zum konstanten Gewichte erhitzt. Einen zweiten Wert erhält man durch die Überführung in die Sulfate (*b*). Vf. gibt dann eine Zusammenstellung der Analysen der griechischen Magnesite an. Der Gehalt an $MgCO_3$ beträgt manchmal bis 98,75 Proz. Durch Bestimmung von W., SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 erhält man aus der Differenz die Carbonate. Durch halbstündiges Glühen der scharf getrockneten Probe bestimmt man die Menge der Oxyde und der CO_2. Raucht man nun mit H_2SO_4 ab, so erhält man nach Abzug von $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ das Gewicht der Sulfate. Die für die Berechnung erforderlichen Faktoren sind angeführt. *Dz.*

J. M. Stillman und Alvin J. Cox. Über Umstände, die die Fällung von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat durch Natriumcarbonat beeinflussen[3]. — Die Ggw. von Kochsalz hat keinen Einfluß auf die Vollständigkeit der Ausfällung von Kalk aus einer Chlorcalciumlsg. durch Soda als Calciumcarbonat. Wohl aber wird durch Ggw. großer Mengen Chlornatrium oder Natriumsulfat die Ausfällung des Magnesiumcarbonats merklich verringert. Die Salze verschieben nicht nur das anscheinend schließlich eintretende Gleichgewicht bei der Ausfällung, sondern üben auch auf die Geschwindigkeit der Ausfällung einen hemmenden Einfluß. Auch die Ausfällung des Magnesiumhydroxyds aus Chlormagnesiumlsgg. durch Ätzkalk scheint durch Chlornatrium verzögert zu werden. Die Ausfällung ist aber schließlich doch eine vollständige. *Bdl.*

Alex. d'Anselme. Volumetrische Bestimmung des gleichzeitig in den Kochsalzlösungen enthaltenen Kalks und der Magnesia[4]. — Diese Methode beruht auf der Anwendung einer Mischung von Natronlauge und Na_2CO_3 von bekanntem Gehalte und basiert auf der Beobachtung, daß Magnesiasalze in einer mit $NaCl$ gesättigten Lauge durch eine Lsg. von $4\,Na_2CO_3 + 1\,NaOH$ vollständig gefällt werden. Die Lsg. wird bei

[1]) Patentbl. 24, 1457. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 606—612. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 732—742. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 29, 734—735.

Anwendung von Tropäolin mittels n/1-H_2SO_4 eingestellt. Man bestimmt zunächst die Summe von Kalk und Magnesia, indem man 100 ccm der Salzlauge mit 10 ccm der Titerflüssigkeit versetzt, erhitzt, filtriert und das Filtrat mit n/1-H_2SO_4 zurücktitriert. In einem anderen Teil der Lsg. bestimmt man den Kalk allein, indem man 100 ccm der Salzlösung 100 ccm einer 10%igen NH_4Cl-Lsg. zusetzt und die gleiche Operation, ohne zu erhitzen, durchführt. Aus der Differenz ergibt sich der Gehalt an Magnesia. Der Faktor für $CaSO_4$ ist 1,38, für $MgCl_2$ 0,95. Die vergleichsweise vorgenommene Analyse nach dieser und nach der gewichtsanalytischen Methode zeigt gute Übereinstimmung.

Dz.

Alex. d'Anselme. Beziehungen zwischen der Löslichkeit des Kalks in Gegenwart von Alkalien und der Kaustizierung der Alkalicarbonate [1]). — Es wurde die Löslichkeit von Ätzkalk in W. und in Lsgg. von Ätznatron bei verschiedenen Temperaturen bestimmt:

Gehalt an NaOH	Gramm CaO im Liter			
	20°	50°	70°	100°
Wasser	1,170	0,880	0,750	0,540
0,01-normal	0,940	0,650	0,530	0,350
0,04 „	0,570	0,350	0,225	0,140
0,066 „	0,390	0,200	0,110	0,050
0,125 „	0,180	0,060	0,040	0,010
0,2 „	0,110	0,020	0,010	Spur
0,5 „	0,020	Spur	0,000	0,000

Die Löslichkeit nimmt also mit steigender Temperatur und steigendem Gehalt an Alkali ab. Es muß demnach die Kaustizierung immer unvollkommener werden, je höher die Temperatur und die Konzentration der Lsg. ist. Der Einfluß der Carbonate soll noch untersucht werden.

Bdl.

E. Paternò und E. Mazzuchelli. Die colloidalen Eigenschaften des Fluorcalciums [2]). — Schon von verschiedener Seite ist auf die Schwierigkeiten hingewiesen worden, welche die Filtration des CaF_2 verursacht, indem nach der Verdrängung der l. Salze eine opaleszierende Fl. durchs Filter geht. Ähnliche Erscheinungen wurden manchmal auch bei anderen Fällungen, wie Chromoxydhydrat, Zinnhydrat, $Fe_2(OH)_6$, beobachtet. Vf. hat diese beim CaF_2 auftretende Erscheinung näher studiert. Es wurden durch doppelte Umsetzung von $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$ mit ungefähr der Hälfte der äquivalenten Menge von Alkalifluorid in entsprechender Verd. Lsgg. von CaF_2 hergestellt. Diese Lsgg. wurden der Dialyse unterworfen, enthielten 1,5 bis 2,5 Tle. CaF_2 im 1 und zeigten schwache Opaleszenz. Vf. bespricht dann den Einfluß von Elektrolyten, wie HCl, HNO_3, H_2SO_4, Essigsäure, Borsäure, Oxalsäure, Basen, Neutralsalze, auf die Fällbarkeit des gelösten Colloids. Wird die Lsg. eines Alkalifluorids, welche eine gewisse Menge von Silberfluorid enthält, mit einem Überschusse von $CaCl_2$ verz., so bildet sich

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 936—939. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 12, II, 420—428, 520—528.

AgCl, welches aber beim Umrühren nicht zusammenballt und die Tendenz besitzt, beim Filtrieren durchs Filter zu gehen. Bei Herabsetzung der Menge an AgF wird die Fällung immer schwieriger, bis man endlich zu stark opaleszierenden Lsgg. gelangt, aus welchen AgCl nicht mehr ausfällt. Ähnliche Erscheinungen treten mit AgJ auf, welches noch weit unlöslicher als AgCl ist. Es wurde weiters eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen die Fällung von $CaCl_2$ durch KF bei verschiedenem Verhältnis der Agentien und in verschiedenen Verdünnungen durchgeführt wurde. Die Leichtigkeit, mit welcher bei bloß geringer Änderung der Konzentrationsverhältnisse man entweder eine Fällung von CaF_2 oder eine colloidale Lsg. erhält, bestimmte den Vf., die Rk. $2\,CaCl_2 + 2\,KF = CaF_2 + 2\,KCl + CaCl_2$ in verschiedenen Verdünnungen calorimetrisch zu untersuchen. Aus den Versuchsresultaten ist zu ersehen, daß sich bei der Rk. die maximale Wärme nicht rasch entwickelt, sondern, daß diese Entw. ziemlich lange Zeit währt. Mit zunehmender Verd., wobei die Fl. allmählich opaleszierend wird und keine Fällung mehr erfolgt, wird entsprechend die Wärmeentwickelung immer kleiner. Vf. zieht die Möglichkeit in Betracht, daß in verd. Lsgg., in welchen bei der Mischung von $CaCl_2$ und 2 KF keine Fällung mehr erfolgt, des CaF_2 in einer l. Form vorhanden ist, die nicht colloidal ist, sondern wie jeder andere Elektrolyt in die Ionen Ca und F dissoziiert ist. Es wurden dann auch Leitfähigkeitsbestimmungen von $CaCl_2 + 2\,KCl$ durchgeführt und die erhaltenen Zahlen diskutiert. Zum Schlusse wird noch auf die kürzlich von A. Müller (dieser JB., S. 68) geäußerte Ansicht hingewiesen, nach welcher man nicht von einer einzigen Art von Colloiden sprechen kann. *Dz.*

F. Winteler. Zur Bildung des Chlorkalks. (Antwort an Herrn Förster[1]). — Vf. findet sich durch eine Anmerkung in einer Arbeit von Förster und Müller[2]) veranlaßt, den ihm durch diese seiner Meinung nach gemachten Vorwurf in der Arbeit von Förster und Yorre bereits angegebene Tatsachen nochmals ohne Hinweis auf diese Arbeit angeführt zu haben, zurückzuweisen. *Dz.*

F. Förster. Bildung des Chlorkalks[3]). — Polemik gegen Winteler[4]). *Hz.*

F. Winteler. Zur Bildung des Chlorkalks. (Antwort an Herrn Förster[5]). — Vf. beantwortet die Entgegnung von Förster[6]). *Dz.*

Arthur Carey und Max Muspratt. Herstellung und Absetzenlassen von Chlorkalklösungen[7]). — Bei vielen Chlorkalkfabriken laufen von Zeit zu Zeit Klagen ein über das schlechte Absitzen von Chlorkalklsgg. Vff. haben diesbezügliche Versuche angestellt und kamen zu folgenden Resultaten. Zum Anrühren des Chlorkalks soll man nicht kaltes, sondern laues W. verwenden, am besten solches mit 75 bis 80° F. Der Chlorkalk soll vor der Verwendung durch ein Sieb gerieben und 20 Min. mit der Fl. verrührt werden; längeres Umrühren ist Zeitverschwendung. Das Absetzen des Schlammes geht zuerst sehr schnell,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 32—34. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 921. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 134—136. — [4]) Daselbst, S. 32. — [5]) Daselbst, S. 252—253. — [6]) Daselbst, S. 134. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 674—676.

dann aber langsam vor sich. Nachdem man die Kalklsg. abgelassen hat, wird der Schlamm, der neben Kalk noch Chlorkalklsg. enthält, nochmals mit W. während 5 Min. durchgerührt. *Dz.*

J. H. van 't Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert und G. Just. Gips und Anhydrit [1]). — Vff. geben eine zusammenfassende Darst. ihrer früheren Arbeiten [2]), die sich mit den Verhältnissen, unter denen der natürliche Anhydrit sich bildet, beschäftigten und sich später zu einem Studium des Gipses und der beiden technisch wichtigen Gipsformen, Stuck- und Estrichgips ausdehnten. Das Hydrat $(CaSO_4)_2H_2O$ oder $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$, als Halbhydrat bezeichnet, konnte schon durch einfaches Sieden von präzipitiertem Gips mit einer halbgesättigten NaCl-Lsg. erhalten werden. Da beim Abkühlen eine Rückverwandlung in Gips stattfindet, wurde HNO_3 (D. 1,4°) als wasserentziehendes Mittel angewendet und der präzipitierte Gips mit derselben auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Absaugen und Auswaschen mit 50%igem und gewöhnlichem A. und Trocknen das Produkt mit dem theoretischem Wassergehalte von 6,2 Proz. erhalten. Es werden dann zunächst die Kristallwassertension in Gips bei der Halbhydratbildung und die Umwandlungstemperatur des Gipses besprochen, ferner die Bildung des l. Anhydrits aus dem Gips und die Bildung des unl. Anhydrits. Untersucht wurde die Umwandlung von Gips in natürlichen Anhydrit bei Anwesenheit von NaCl (30°), bei Anwesenheit von $NaBrO_3$ (50°) und dann die thermodynamische Beziehung zwischen Tension und Temperatur behandelt. Es folgen die Anwendungen der Resultate zur Best. der Hydratationswärme, der ganz oder teilweise entwässerten Gipsformen, der Löslichkeitsverhältnisse, der Berechnung der freien Energie der Umwandlungen und zur Aufklärung der Natur des hydraulischen oder Estrichgipses. Die Zus. und Struktur des Estrichgipses, der Einfluß der Brenntemperatur auf die Erhärtung desselben und der Einfluß der Kristallstruktur werden eingehend behandelt. Vom eigentlichen Brennen kann erst oberhalb 190° die Rede sein, denn erst dann entwickelt sich aus dem Halbhydrat das W. mit einer technisch brauchbaren Geschwindigkeit. Es zeigt sich, daß der bei 300° erhitzte Gips langsamer abbindet, als der bei 200° erhitzte. Beim Erhitzen von Gips nach totaler Entwässerung bleibt zunächst noch die Fähigkeit zur Wasserbindung bestehen und erst allmählich, sei es durch höhere, sei es durch längere Erhitzung, geht dieselbe verloren. Die beibehaltene Kristallform erschwert das sog. Totbrennen und ist deshalb ein technisch wichtiges Moment. *Dz.*

J. H. van 't Hoff und G. Just. Der hydraulische oder sogenannte Estrichgips [3]). — Estrichgips oder hydraulischer Gips wird durch Entwässerung von natürlichem Gips bei höherer Temperatur als 120 bis 130° erhalten. Die Dauer des Abbindens ist bei demselben weit größer als beim Stuckgips. Nach der Analyse des Handelsproduktes ist dasselbe ein Calciumsulfatanhydrit ohne wesentlichen Kalküberschuß. Der Estrichgips besteht großenteils aus nadelförmigen Pseudomorphosen nach dem Halbhydrat. Zur Beurteilung der Abhärtungsfähigkeit wurde

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 257—306. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1900, S. 559; 1901, S. 570, 1140; 1903, S. 249. — [3]) Daselbst 1903, S. 249—258.

die Volumänderung beim Abhärten und die Wägung der aufgenommenen Wassermenge verwendet. Beim Estrichgips nimmt das Vol. regelmäßig und dauernd ab. Proben des Halbhydrats wurden je zehn Stunden bei 200, 300 und 400° erhitzt und dann bei 25° im Dilatometer (mit Gipswasser) beobachtet. Der auf 300° erhitzte Gips bindet langsamer als der auf 200° erhitzte. Durch kurzes Glühen im Pt-Tiegel findet Totbrennen statt; letzteres findet daher erst oberhalb der Temperatur der Estrichgipsbildung statt. Ein amorpher Gips verliert die Fähigkeit zum Abbinden viel leichter als ein kristallinisches wohl ausgebildetes Halbhydrat. Zur Feststellung dieser Tatsache wurden drei Gipsformen benutzt: 1. durch Behandlung mit HNO_3 erhaltenes, wohl ausgebildetes Halbhydrat; 2. wenig oder kaum kristallinisch ausgebildeter Alabastergips des Handels; 3. durch Behandlung eines Stuckgipses mit W. in feinen Nadeln erhaltener Gips, der bei leicht erfolgender Wasserabgabe dann die Halbhydratform nicht mehr zeigt. Die Proben wurden ungefähr 5 Min. auf schwache Rotglut im Pt-Tiegel erhitzt und dann mit geringem Wasserüberschusse zum Abhärten hingestellt. Nach drei Tagen ist die erste Probe vollständig erhärtet und ganz in Gipskristalle verwandelt, der Alabastergips ist noch weich, aber härter als die dritte, ganz unveränderte Probe und zeigt nach zwölf Tagen unter dem Mikroskop einige Gipskristalle. Der Eintritt einer neuen Bindefähigkeit oberhalb der Temperatur des Totbrennens konnte nicht beobachtet werden. *Dz.*

Paul Rohland. Über die zweite anhydridische Modifikation des Calciumsulfats[1]). — Über die Modifikationen des $CaSO_4$ herrscht in der Literatur noch große Unklarheit. Bekannt sind $CaSO_4 . 2H_2O$, Dihydrat, das sich bei 107° in das Hemihydrat, $CaSO_4$, $^1/_2 H_2O$ (sog. Stuckgips), umwandelt. Der Umwandlungspunkt in die erste anhydridische Modifikation (sog. totgebrannten Gips) ist bei 130° C, der Umwandlungspunkt in die zweite anhydridische Modifikation (sog. hydraulischen oder Estrichgips) bei 525°. Es könnte noch eine dritte anhydridische Modifikation des Gipses in Betracht kommen, welche durch Erhitzen im Gebläse erhalten wird; doch hierbei könnten sich möglicherweise schon größere Spuren beginnender Zersetzung zeigen. Endlich kommt noch der natürliche Anhydrit in Betracht. Das Hemihydrat und die zweite anhydridische Modifikation haben hydraulische und erhärtende Funktionen. Der natürliche Anhydrit, die erste und letzte anhydridische Modifikation sind sog. „totgebrannte" Modifikationen. Bei der zweiten anhydridischen Modifikation zeigte sich qualitativ eine Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit und quantitativ ließ sich eine Abhängigkeit von der Konz. und Natur der zugesetzten Stoffe wahrnehmen. NH_4Cl, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ wirken hier verzögernd, also in anderem Sinne ein als beim Hemihydrat. Die Ursachen der katalytischen Wirkung liegen in der Löslichkeitsbeeinflussung des Anhydrids durch die Zusätze. Es ist anzunehmen, daß vor der Hydratation Lsg. eintritt und nach erfolgter Überschreitung des Löslichkeitsproduktes Abscheidung kristallisierter Dihydrate erfolgt. Die eigentliche Hydratationsreaktion ist eine exothermische. Van 't Hoff hat

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 194—200.

durch längeres Erhitzen nur bei 100° eine anhydridische Modifikation des $CaSO_4$ dargestellt und vermutet, daß dieses bei der Hydratation des Estrichgipses eine Rolle spielt. Nun hat aber letzterer eine sehr geringe, das van 't Hoffsche Anhydrid eine sehr große Hydratationsgeschwindigkeit. Dieser scheinbare Widerspruch wird dadurch erklärt, daß die eigentliche aktive Masse, welche in möglichst großer Feinung und daher mit größerem Lösungsdruck der Hydratationsreaktion am zugänglichsten ist, im Verhältnis zur inaktiven Masse gering zu sein braucht. Bezüglich des Estrichgipses hat das van 't Hoffsche Anhydrid die Rolle der aktiven Masse übernommen, ähnlich wie beim Portlandcement die aktive Masse jene Bestandteile bilden, die sich in 10%iger HCl auflösen. *Dz.*

Paul Rohland. Über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate[1]). — Bei einer Hydratationsreaktion ist das Wassermolekül als solches beteiligt; ihre Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Temperaturschwankung empfindlich berührt. Ist der sich hydratisierende Stoff in fester Form vorhanden, so muß der Hydratation eine Lsg. vorausgehen. Alle Hydratationsreaktionen können freiwillig verlaufen, deren Reaktionsgeschwindigkeit kann aber durch positive oder negative Katalysatoren geändert werden. Einigen Hydratationsreaktionen schließen sich Erhärtungsvorgänge an, welche speziell bei den hydraulischen die Stoffe in einen so gut wie wasserunlöslichen Zustand zu überführen vermögen. An den Metallsulfaten läßt sich ein Zusammenhang zwischen Hydratations- und Erhärtungsreaktion erkennen. Gemäß der Phasenregel von Gibbs sind jene Sulfate hierher zu rechnen, welche einen mehr als dreifachen Punkt aufweisen, welcher durch gleichzeitiges Vorkommen von vier oder mehr Formen gekennzeichnet ist. Er liegt unweit gewisser Umwandlungspunkte. Nur unterhalb derselben sind diese Sulfate zur Hydratation und Erhärtung befähigt. Katalysatoren wirken auf die einzelnen Sulfate nicht in gleichem Sinne. Die Umwandlungspunkte können durch längeres Erhitzen der betreffenden Sulfate erreicht werden oder durch eine solche Anordnung von zwei oder mehreren Sulfaten, daß durch ihre Vereinigung bei einer bestimmten Temperatur aus ihren wasserreicheren Komponenten Wasseraustritt erfolgt. Die einzelnen Umwandlungspunkte erstrecken sich über ein ziemlich großes Umwandlungsgebiet, dessen obere Grenze etwa bei 300° liegt. Solche Umwandlungspunkte werden vom Vf. angeführt. Die Verwitterungsvorgänge stehen in gewissen Beziehungen zu den Hydratations- und Erhärtungsvorgängen. *Dz.*

Paul Rohland. Über die erste anhydridische Modifikation des Calciumsulfats[2]). — Sogenannter totgebrannter Gips wird durch längeres Erhitzen oberhalb 130° erhalten, besitzt die Fähigkeit der Hydratation, ist aber zum Gießen und Stampfen nicht mehr verwendbar. Diese erste anhydridische Modifikation des $CaSO_4$ unterscheidet sich sowohl von dem Hemihydrat als auch von der zweiten anhydridischen Modifikation, dem Estrichgips, besonders in ihrem physikalisch-chemischen Verhalten. NaCl in geringer Konz. beschleunigt die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats und des zweiten Anhydrids, verhält sich aber gegen-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 201—204. — [2]) Daselbst, S. 332—339.

über der ersten anhydridischen Modifikation des $CaSO_4$ indifferent. Das Anhydrid I dürfte als eine Art Übergangsverbindung zwischen Hemihydrat und der zweiten anhydridischen Modifikation anzusehen sein. Zur Erklärung des Verhaltens des Anhydrids I können drei Theorien herangezogen werden. Die Hydratationsbeschleunigung durch K_2SO_4 ist *auf die leichte Kristallisierbarkeit einer Doppelverbindung* $CaSO_4 . K_2SO_4 . H_2O$ zurückzuführen. Auch das Dihydrat des Calciumsulfats erlangt durch Zusatz von K_2SO_4 und K_2CO_3 die Fähigkeit zur Hydratation und Erhärtung. Der Umstand, daß die Menge der Zusätze, welche Hydratation und Erhärtung des sog. totgebrannten Gipses herbeiführen, nur gering zu sein braucht, führt zu der *Keimbildungstheorie* von Ostwald. Als Ursache der Löslichkeitsvermehrung für die Fälle, welche der Theorie nicht entsprechen (wie Na_2SO_4), kann man eine Bildung von *komplexen Ionen*, für die Löslichkeitsverringerung eine *Kondensation* oder Kontraktion des Lösungsmittels vermuten. Natürlicher Anhydrid unterscheidet sich vom sog. totgebrannten Gips, daß er nur durch intensiv wirkende, positive Katalysatoren zur Erhärtung gebracht werden kann. Die erste und zweite anhydridische Modifikation des Calciumsulfats unterscheiden sich dadurch voneinander, daß die erstere die beständigere ist, da sie erst nach längerer Zeit nach der Hydratationsreaktion einer Erhärtungsreaktion unterliegt. Das wasserfreie $CaSO_4$ stellt eine chemische Verb. dar, welche bei wechselnder Temperatur eine stetige Veränderung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften erfährt. Wirklich totgebrannter Gips wird durch Glühen oberhalb 600° erhalten und durch keines der angegebenen Mittel zu einer Hydratation und Erhärtungsreaktion veranlaßt; er ist technisch wertlos. *Dz.*

Ch. Cloez. Untersuchungen über den Gips. I. Brennen des Gipses [1]). — 20 g Gips, die 4,186 g W. enthielten, gaben bei 145° nach 2 Stunden 3,344 g, nach 4 Stunden das gesamte W. ab. An der Luft absorbiert der wasserfreie Gips in 1 Stunde bei 14 bis 16° 3,70, in $3^1/_2$ Stunden 5,70, in 19 Stunden 7,57, in 74 Stunden 7,93 Proz. W. Das Hydrat $CaSO_4 . 0,5\,H_2O$ trat aus der mit Hilfe der erhaltenen Zahlen konstruierten Kurve nicht hervor. Der aus dem Ofen kommende Gips ist also wasserfrei, absorbiert aber an der Luft rasch bis ungefähr 8 Proz. W., der wasserfreie Gips ist ein gutes Trockenmittel; 90%iger A. kann rasch auf 98%igen konz. werden. *Dz.*

Ch. Cloez. Untersuchungen über den Gips. II. Erhärten des Gipses [2]). — Wird wasserfreier Gips mit einer gewissen Menge W. angerührt, so steigt die Temperatur plötzlich um 14 bis 22°, fällt nach etwa 10 Min. um 4 bis 6°, bleibt wieder eine gewisse Zeit stationär, steigt dann wieder und zwar gewöhnlich noch höher als das erste Mal, um dann wieder allmählich zu fallen. Die Temperatursteigerungen sind unabhängig von der dem Gips zugesetzten Menge an W. Sie wurden beobachtet bei Zusatz von 50, 100 und 150 g W. zu 100 g Gips. Die erste Temperaturerhöhung (I. Phase) entspricht der Hydratation des Gipses, die darauf folgende Temperaturerniedrigung (II. Phase) der Auflösung des gebildeten Hydrats, die zweite Temperaturerhöhung

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 169—171. — [2]) Daselbst, S. 171—174.

(III. Phase) dem Erstarren der übersättigten Lsg. Die bei Verwendung von Gips mit verschiedenem Wassergehalte erhaltenen Zahlen werden in Kurven veranschaulicht. Die I. und II. Phase nimmt mit steigendem Wassergehalte des gebrannten Gipses ab. Bei einem Wassergehalte von 7,2 Proz. tritt Phase I noch ein, hängt also mit der Bildung des Hydrats $CaSO_4 . 0,5 H_2O$, welchem 6,20 Proz. W. entsprechen, nicht zusammen. Beim gewöhnlichen Gips mit 7,64 Proz. W. tritt keine Temperaturerhöhung mehr ein. Die Phase II tritt schon bei einem Gips mit 7,20 Proz. W. nicht mehr ein. Die gemachten Angaben bilden eine Bestätigung für die von Le Chatelier[1]) aufgestellte Theorie über das Erhärten des Gipses. *Dz.*

Stanislas Meunier. Über einen bemerkenswerten Fall von spontaner Kristallisation des Gipses[2]). — Werden Gipskugeln nach kurzem Eintauchen in Salzwasser getrocknet, so bildet sich ein Aggregat von Gipskristallen. Bei gleicher Herstellungsweise erwiesen sich die bei verschiedenen Versuchen beobachteten Kristalle sehr verschieden groß. Die Kristalle variieren bei ein und derselben Kugel je nach der Entfernung von der Oberfläche. Bei manchen Kugeln läßt sich eine Kristallisation nur mit der Lupe beobachten, während bei anderen die Kristalle von dem unbewaffneten Auge leicht bemerkt werden können. Die meist aus saccharoidem Gips bestehenden Körner können eine Länge von 5 bis 6 mm erreichen. Nicht selten findet man in der Mitte der Kugeln ganz weiße, unveränderte Stellen. Die kristallisierten Kugeln enthielten etwa 7,21 Proz. $CaCO_3$. Die beobachteten Erscheinungen führen zu der Anschauung, daß dem Kochsalze eine Art kristallerzeugende Fähigkeit zukommt. Der Gips ist ursprünglich nicht in der gegenwärtig ganz kristallinischen Struktur abgesetzt worden. Es erscheint schwierig, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die zuerst staubförmige und homogene Masse in den saccharoiden Zustand übergegangen ist; letzterer scheint das Resultat der molekularen Arbeit eines zuerst amorphen Niederschlags von $CaSO_4$ zu sein. *Dz.*

Ch. Cloez. Über die Löslichkeit des Gipses in Kochsalzlösungen[3]). — Wird eine gesättigte NaCl-Lsg., die noch festes NaCl enthält, mit einer gesättigten Gipslösung versetzt, so entsteht kein Niederschlag, wenn die Gipslösung mit destilliertem W. hergestellt worden war. Setzt man zu einer gesättigten Gipslösung eine gewisse Menge NaCl, so kristallisiert bei eintretender Verdunstung zuerst reines NaCl aus und erst nach längerer Zeit kommt Gips zur Abscheidung. Durch diese Beobachtungen wurde Vf. veranlaßt, die Löslichkeit von Gips in NaCl-Lsgg. zu untersuchen. Er fand, daß 100 ccm NaCl-Lsg. mit einem Gehalte von

lösen	g NaCl	2,44	4,77	9,50	14,22	23,15	31,3
	g $CaSO_4$	0,635	0,826	1,056	1,193	1,275	1,583.

Die Löslichkeit des Gipses in NaCl-Lsgg. nimmt mit der Konz. der letzteren zu. Es kann daraus unter anderem der Schluß gezogen werden, daß eine vollständige Trennung von Gips und NaCl durch

[1]) Compt. rend. **96**, 715; JB. f. 1883, S. 1697. — [2]) Compt. rend. **137**, 942—944. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 167—169.

Kristallisation nicht möglich ist. Es wird daher auch bei dem geübten Verfahren der Entfernung des $MgSO_4$ aus dem Meerwasserkochsalz (Umsetzung mit Kalkwasser) $CaSO_4$ im gereinigten Salz verbleiben; in letzterem wurden bis 3,4 Proz. $CaSO_4$ gefunden. In einer $MgSO_4$-Lsg. ist Gips schwerer l. als in reinem W. und zwar nimmt die Löslichkeit mit der Konz. der $MgSO_4$-Lsg. ab. *Dz.*

Alex. d'Anselme. Löslichkeit des wasserhaltigen Calciumsulfats in Kochsalzlösungen [1]). — Die gesättigten Kochsalzlösungen, welche das Ausgangsmaterial der Ammoniaksodafabrikation bilden, werden durch Auflösen des aus den Salzteichen gewonnenen NaCl in magnesiumfreien W. erhalten. Diese Lsgg. enthalten stets eine größere Menge an $CaSO_4$, als der Löslichkeit desselben in reinem W. entsprechen würde. Im Laufe von mehreren Jahren ausgeführte Analysen ergaben in keinem Falle weniger als 2,5 g $CaSO_4$ im l. Die im Handelskochsalz enthaltene Verunreinigung an $CaSO_4$ wirkt insofern störend, als durch Einwirkung von $CO_2 + NH_3$ der Kalk zur Ausfällung gelangt. Vf. hat daher die Löslichkeit des $CaSO_4$ in NaCl-Lsg. bekannten Gehaltes bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

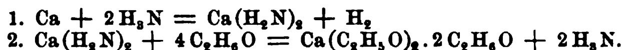
NaCl pro l		wasserfreies $CaSO_4$ gelöst im l		NaCl pro l		wasserfreies $CaSO_4$ gelöst im l	
g	Mol.	14°	20°	g	Mol.	14°	20°
0	0	1,70	2,10	117,0	2	7,10	7,30
2,925	$^1/_{20}$	2,32	2,70	131,6	$2^1/_4$	7,20	7,30
5,850	$^1/_{10}$	2,79	3,15	146,2	$2^1/_2$	7,10	7,13
11,70	$^1/_5$	3,41	3,75	160,8	$2^3/_4$	7,00	7,05
14,62	$^1/_4$	3,68	4,00	175,6	3	6,80	6,80
29,25	$^1/_2$	4,40	4,70	204,7	$3^1/_2$	6,30	6,30
58,50	1	5,72	6,00	234,0	4	5,90	5,90
87,75	$1^1/_2$	6,58	6,85	263,2	$4^1/_2$	5,50	5,52
102,3	$1^3/_4$	6,90	7,15	292,6	5	5,30	5,30

Diese Werte weichen von den von Cloez gefundenen Zahlen ab, stehen aber in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Clameron, der bei 23° ein Maximum von 7,5 g $CaSO_4$ in einer Lsg. von 130 bis 140 g NaCl im l erhielt. *Dz.*

F. K. Cameron und J. F. Breazeale. Löslichkeit von Calciumsulfat in wässerigen Lösungen von Schwefelsäure [2]). — Es wurde die Löslichkeit bei 25, 35 und 43° in W. und in Lsg. mit wechselnden Gehalten von H_2SO_4 bestimmt. Die Löslichkeit steigt bei zunehmendem Gehalt an freier H_2SO_4 und nimmt dann ab. Das Maximum liegt bei Gehalten der H_2SO_4 von 7,5, 8,5 und 10,5 Proz. bei 25, 35 und 43°. Die Vff. vermuten in dem Ansteigen der Löslichkeiten einen der sich häufenden Fälle, in denen die Dissoziationstheorie versagt. Die Begründung dieser Annahme ist recht wenig beweisend, da die wahrscheinlichste Erklärung, Bildung des sauren Sulfats, gar nicht ernstlich geprüft wurde. *Bdl.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 372—374. — [2]) J. phys. Chem. **7**, 571—577.

G. Doby. Über die Einwirkung von Calcium auf alkoholisches Ammoniak[1]). — Beim Durchleiten eines Stromes von trockenem Ammoniakgas über metallisches Calcium, welches sich in absolutem A. befindet, tritt nach einiger Zeit Gasentwickelung auf, die Fl. trübt sich nach und nach und es resultiert nach zwei Tagen ein lichtgrauer Brei. Den theoretischen Erwägungen nach könnte bei der Rk. entweder Äthylamin neben Calciumoxyd entstehen, oder es findet zunächst Bildung von Calciumamid statt, welches dann durch A. in das Alkoholat verwandelt wird. Die geeignetste Temperatur für den Verlauf der Rk. ist unter 0°. Durch Anwendung der Zentrifuge konnte der feste Teil des Reaktionsproduktes vom flüssigen getrennt werden. Auf diese Weise wurden kristallisierte Substanzen, einerseits farblose Nadeln (*a*), andererseits sechseckige Kristalle oder Säulen (*b*) erhalten. Beide Substanzen enthielten Ca, C, H und keinen N. Nach den Analysen war *a* nach der Formel $Ca(C_2H_5O)_2, 2\,C_2H_6O$ zusammengesetzt, also ein Calciumäthylat mit 2 Mol. Kristallalkohol. Der Kristallalkohol konnte durch Erwärmen bei 50° entfernt werden. Der Rückstand wurde durch W. in Äthylalkohol und $Ca(OH)_2$ zers. Das Calciumäthylat entsteht nur durch Wechselwirkung des Äthylalkohols auf eine sehr reaktionsfähige Calciumverbindung bei nicht zu hoher Temperatur. Bei der Einw. von Äthylalkohol auf Calciumamid entwickelt sich unter starkem Erwärmen und heftigem Aufbrausen Ammoniakgas und es entsteht wieder der weißgraue Brei. Die Ausbeute an Kristallen war eine geringere. Das Calciumäthylat entsteht nach folgenden Gleichungen:



1. $Ca + 2\,H_3N = Ca(H_2N)_2 + H_2$
2. $Ca(H_2N)_2 + 4\,C_2H_6O = Ca(C_2H_5O)_2 . 2\,C_2H_6O + 2\,H_3N$.

Auch aus dem Calciumhydrid konnte das Produkt erhalten werden. Das Calciumäthylat ist in warmem A. l. Die trockenen Kristalle können in einer Atm. von H oder (besser) N aufbewahrt werden, an der Luft zersetzen sie sich unter Bildung von $CaCO_3$. W. und Säuren zersetzen es leicht. Die Substanz *b* ist nach der Analyse gemäß der Formel $CaO . 3\,C_2H_6O$ zusammengesetzt. Sie bildet farblose, durchsichtige Kristalle, welche auch in einer N-Atm. nur einige Tage beständig sind. *Dz.*

A. de Schulten. Dicalciumphosphat. Künstliche Darstellung von Brushit und Monetit[2]). — Meßbare Brushitkristalle wurden durch Sättigung von 25%iger Essigsäure mit gefälltem Dicalciumphosphat und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Die Kristalle entsprechen der Zusammensetzung $CaHPO_4 + 2\,H_2O$. Die Kristalle werden genau beschrieben. Der Vf. zweifelt an der Existenz eines Metabrushits, $CaHPO_4 + 1^1/_2\,H_2O$. — Meßbare Kristalle von Monetit wurden durch Lsg. von gepulvertem Calciumcarbonat in Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,05, Filtration des zunächst gebildeten Brushits und mehrstündigem Erhitzen der Flüssigkeit auf 155° im geschlossenen Rohre gewonnen. Die Formel des Monetits ist $CaHPO_4$. *Hz.*

A. de Schulten. Ammoniumcalciumarseniat[3]). — Beschreibung der Kristalle des künstlich gewonnenen $NH_4CaAsO_4 + 7\,H_2O$. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 93—105. — [2]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 11—17; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 801. — [3]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 9—11; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 801.

A. de Schulten. Dicalciumarseniat. Künstliche Darstellung von Pharmakolith und Haidingerit[1]. — Zu einer neutralen Lsg. von Calciumcarbonat in Salzsäure (10 g Carbonat, 200 ccm Lsg.) werden 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,04 und eine Lsg. von 30 g $HNa_2AsO_4 + 7H_2O$ in 200 ccm W. gesetzt. Die dabei entstehenden Pharmakolithkristalle haben die Formel $HCaAsO_4 + 2H_2O$. — Meßbare Haidingeritkristalle wurden durch Zusatz von 218 g $HNa_2AsO_4 + 7H_2O$ zu 1 l Lsg. von 70 g $CaCO_3$ in Salzsäure, Erhitzen auf 70°, Zusatz von starker Ammoniaklsg., Filtration, nochmaliger Erwärmung auf 50 bis 70° und nochmaligem Ammoniakzusatz gewonnen. Nach zehn Tagen schieden sich Kristalle von der Formel $4CaHAsO_4 + H_2O$ aus. *Hz.*

A. de Schulten. Roeßlerit und Wapplerit. Gleichzeitige Darstellung von Roeßlerit und Pharmakolit[2]. — Wapplerit ist ein Magnesiumcalciumarseniat mit 3,5 H_2O. Es gelang nicht, den Wapplerit darzustellen, denn es entstand nur Roeßlerit neben Pharmakolit. *Hz.*

Fr. v. Kügelgen. Über die Reduktion durch Calciumcarbid[3]. — Im Gegensatz zu Neumann[4] hat Vf. schon früher[5] darauf hingewiesen, daß bei der Reduktion von Metalloxyden und Salzen durch Calciumcarbid nicht CO, sondern CO_2 entsteht. Vf. hat nun weitere Versuche angestellt, um die Frage der Gasbildung bei der Reduktion zu studieren. Hierbei wurden Gefäße aus schwer schmelzbarem Glas benutzt und in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Aus den Versuchsresultaten wird der Schluß gezogen, daß die von Neumann aufgestellte Theorie der primären Kohlenoxydbildung nicht den Tatsachen entspricht, da selbst in dem Falle, wo Kohlenstoff im Überschuß ist, demnach eine Kohlenoxydbildung erklärlich wäre, CO_2 entsteht. Die Darstellung von Messing durch Reduktion von Zinkchlorid und Kupferoxyd dürfte sich nach Ansicht des Vfs. auch vom ökonomischen Standpunkte günstig ausführen lassen. Auch wird es möglich sein, bei Anwendung von CaC_2 abgerösteten Kupfernickelstein auf Neusilber zu verarbeiten. *Dz.*

B. Neumann. Der praktische Wert der Calciumcarbidreduktionen[6]. — Vf. erwidert auf die Bemerkungen von v. Kügelgen (s. vorstehendes Ref.), daß sich bei der Reduktion des Calciumcarbids niemals nur CO_2 bildet, sondern auch CO. Da der Vorgang der Verbrennung des Carbidkohlenstoffs sich nicht wesentlich anders abspalten kann als der von reinem Kohlenstoff, so wird auch hier keine vollständige Umsetzung zwischen C, CO_2 und CO eintreten, sondern ein Gleichgewichtszustand, $C + C \rightleftarrows 2CO$, erreicht werden. Bei der Reduktion von Metallen, deren Reduktionstemperatur hoch liegt, wird CO überwiegen, bei niedriger Temperatur CO_2. Bei der Carbidreduktion für Legierungszwecke treten die Metalle aus den Salzen nur sehr ungleichmäßig in die Legierung, außerdem sind nur reine Salze verwendbar. Nach einer vom Vf. angegebenen Berechnung ist die Herstellung von

---

[1]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 18—24; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 801—802. — [2]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 99—103; Ref. Chem. Centr. **74**, 845. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 743—744. — [4]) Daselbst **24**, 1013. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 541, 557, 573. — [6]) Chemikerzeit. **27**, 1026—1028.

Legierungen durch Carbidreduktion bedeutend teurer als das jetzige Verfahren. Speziell auch für die Herstellung von Messing und Neusilber ist das Verfahren undurchführbar. *Dz.*

Fr. von Kügelgen. Über die Verbrennung des Kohlenstoffs bei der Calciumcarbidreduktion[1]). — Vf. hat, um seine im Gegensatz zu Neumann bereits früher aufgestellte Ansicht über den Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Oxyd bei Abwesenheit oder Ggw. von Chloriden durch CaC_2 weiter zu begründen, neuerdings Versuche durchgeführt. Die Reduktionen wurden in einem Glasrohre in einer N-Atmosphäre durchgeführt. Es wurde jetzt festgestellt, daß bei der Reduktion von CuO eine gewisse Menge CO entsteht (17 Tle. CO und 83 Tle. CO_2), bei der Reduktion von ZnO, NiO und PbO aber weniger oder gar kein CO auftritt. Vf. nimmt daher an, daß primär CO_2 entsteht und nur bei überschüssigem Carbid, sehr heftiger Rk. und daher sehr hoher Temperatur erfolgt teilweise Reduktion des CO_2 durch das Carbid oder den daraus abgespaltenen Kohlenstoff zu CO. *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung der Carbide und der Acetylenverbindungen der Carbide durch Einwirkung von Acetylengas auf die Alkali- und Erdalkalihydrüre[2]). — Bei der Einw. von Acetylen auf die Alkali- oder Erdalkalihydrüre bei 100° entstehen Acetylenverbb. der betreffenden Metallcarbide unter Entw. von Wasserstoff. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung $2C_2H_2 + 2KH = C_2K_2.C_2H_2 + 2H_2$. Die Versuche wurden mit K-, Na-, Rb-, Cs- und Ca-Hydrür durchgeführt. Diese Rk. ist insofern wichtig, als sie gestattet, bei relativ niedriger Temperatur von den Metallhydrüren zu den korrespondierenden Carbiden zu gelangen. Es genügt, die erhaltenen Acetylenverbb. der Carbide im Vakuum zu erhitzen, um nach Abspaltung des Acetylens die entsprechenden Carbide zu erhalten. Äthylen und Methan wirken auf die verschiedenen Metallhydrüre bei 100° nicht ein. *Dz.*

Gall. Probenahme und Analyse des Carbids[3]). — Vf. erklärt sich mit den vom Deutschen Acetylenverein aufgestellten Arbeitsnormen einverstanden. *Dz.*

H. Gall. Probenahme und Analyse des Carbids[4]). — Als Nachtrag zu dem Bericht über die Mitteilung des Vfs. (s. vorstehend) werden die Resultate einiger Versuche über die Bestimmung von Schwefel und Phosphor angegeben. Der Schwefel bleibt bei der Zers. des Carbids durch einen genügenden Überschuß von W. quantitativ in der Kalkmilch und kann dann als $BaSO_4$ bestimmt werden. Es wurden im Mittel 6600 g S pro Tonne industrieller Carbid gefunden. Phosphor geht vollständig in das Gas über. Zur Bestimmung desselben wird das Carbid in bei Rotglut geschmolzenes Natriumnitrat geworfen. Nach stattgefundener Verbrennung wird in W. gelöst, mit HNO_3 behandelt und der Phosphor nach der Molybdänmethode bestimmt. Es wurden 648 g P. pro Tonne Carbid gefunden. Davon stammten 390 bis 260 g

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 411—415. — [2]) Compt. rend. 136, 1522—1525. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 684—685. Vortrag auf der 10. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie, Sektion X des V. int. Kongresses für angewandte Chemie 1903. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 772—773.

P aus dem verwendeten Kalk, 310 g P aus den Elektroden und 33 g P aus dem Anthracit pro Tonne. Auch einige Hilfssubstanzen, wie z. B. der in den oberen Teilen der Elektroden verwendete Talk, enthält bis zu 2 Proz. P. *Dz.*

V. Recchi. Über die Wertbestimmung des Calciumcarbids des Handels [1]). — Vf. beschreibt einen sehr einfachen App. zur Wertbestimmung des CaC_2, der aus zwei Mariotteschen Flaschen besteht (*A* und *B*), die durch einen Gummischlauch verbunden sind. *A* trägt am Halse eine Marke; durch ein etwa 10 cm langes Glasrohr kann durch einen unten hakenförmig gebogenen Glasstab das in einem cylindrischen Metallgefäß befindliche Carbid eingetragen werden. *B* wird zunächst mit an NaCl und C_2H_2 gesättigtem W. gefüllt, die Fl. in die andere Flasche bis zur Marke gedrückt. Hierauf wird das CaC_2 langsam eingebracht, die beiden Flaschen auf gleiches Niveau gestellt und man füllt nun die Flasche *A* durch Zusatz von W. aus einem graduierten Cylinder bis zur Marke auf. Dadurch erhält man die Menge des entwickelten Gases. Der App. kann zur Untersuchung größerer Mengen Carbid (15 g und mehr) verwendet werden, was insofern von Vorteil ist, als das Ziehen einer guten Durchschnittsprobe von CaC_2 nicht leicht durchführbar ist. *Dz.*

Rich. Meyer. Analyse eines alten Mörtels [2]). — Die Analyse eines etwa 500 Jahre alten Mörtels (Paulinerkirche, Braunschweig) ergab folgende Zus. Unl. SiO_2 54,77 Proz., lösl. SiO_2 3,80 Proz., $CaCO_3$ 20,29 Proz., $Ca(OH)_2$ 11,09 Proz., MgO 0,76 Proz., $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 3,50 Proz., HF Rückst. des in HCl. Unl. 1,75 Proz., Feuchtigk. 3,20 Proz. *Tr.*

Rich. Witte. Zur Prüfung von Calcium carbonicum präcip. auf Magnesium [3]). — Wird nach Hamberger $CaCO_3$ mit NH_4Cl und NH_3 fünf Minuten wiederholt geschüttelt und das Filtrat dann mit Na_2HPO_4-Lsg. versetzt, so kann auch dann nach Vf. eine Trübung bzw. Fällung eintreten, wenn Mg abwesend ist. Man solle daher, falls nach der obigen Vorschrift ein Niederschlag entsteht, nicht ohne weiteres die Anwesenheit von Mg annehmen, sondern auf Chlorid bzw. Sulfat von Ca prüfen und Mg erst in der von Ca befreiten Fl. nachzuweisen suchen. *Tr.*

Alfred M. Peter. Eine chemische Methode zur Qualitätsbestimmung von Kalksteinen [4]). — In Kentucky werden zum Straßenbau hauptsächlich Kalksteine von der Trentonformation verwendet, welche in zwei Varietäten, den sogen. „blauen" und „grauen" Schichten vorkommen. Von diesen ist die graue von besserer Qualität. Die Unterschiede in der Qualität sind durch den verschiedenen Gehalt an leicht oxydierbaren bzw. in Säuren unlöslichen Substanzen bedingt. Vf. beschreibt folgende Methode zur qualitativen Prüfung: *Zur Bestimmung der oxydierbaren Substanz* wird 1 g fein gepulverte, bei 100° getrocknete Substanz in einem 250 ccm Erlenmeyerkolben mit 25 ccm n/10-$KMnO_4$ geschüttelt, bis das Pulver benetzt ist. Dann werden noch 100 ccm H_2SO_4 (110 ccm D. 1,84 + 1800 ccm W.) zugesetzt, geschüttelt,

[1]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 153—155. — [2]) Ber. **36**, 2981. — [3]) Apoth.-Zeitg. **18**, 449—450. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 143—150.

bis das Permanganat nahezu entfärbt ist und nochmals 25 ccm $KMnO_4$ zugefügt. Zwei blinde Versuche werden ohne Zusatz der Probe in gleicher Weise vorgenommen; alle drei Flaschen werden eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, soviel n/10-Oxalsäure zugesetzt, daß noch 8 bis 10 ccm im Überschuß verbleiben, noch einige Minuten erwärmt und die überschüssige Oxalsäure mit $KMnO_4$ zurücktitriert. Die mit 1 bis 2 Tropfen Oxalsäure entfärbte Fl. wird zur *Bestimmung des unlöslichen Rückstandes* mit 10 bis 15 ccm HCl (20%ig) versetzt, filtriert, der Rückstand mit verd. w. HCl gewaschen, geglüht und gewogen. Bei einer anderen Probe wird der ungeglühte Rückstand mit 10 ccm konz. H_2SO_4 und etwas Salpeter erwärmt und nach dem Verd. mit W. filtriert, der Rückstand in einer Platinschale dreimal mit gesättigter Na_2CO_3-Lsg. gekocht, gewaschen, geglüht und gewogen. Der Rückstand wird als *Sand*, die Differenz zur Gesamtmenge der unlöslichen Substanz als *Ton* angesehen. Kalkstein, der mehr als 0,3 Proz. O verbraucht, etwa 0,1 Proz. P_2O_5, besonders aber mehrere Proz. Ton enthält, wird durch den Einfluß von Luft und Feuchtigkeit schnell zersetzt. Die Methode ist wahrscheinlich von allgemeinerer Anwendung, namentlich zur Bestimmung der leicht oxydierbaren Substanz. *Dz.*

Carl Schoch. Die Kalksandsteinfabrikation[1]). — Vf. bespricht die verschiedenen Verfahren der Kalksandsteinfabrikation und beschreibt an der Hand von Abbildungen die für die Durchführung derselben angewendeten App. Zunächst wird mit Benützung der Patentliteratur die Entw. dieses Industriezweiges näher beschrieben und hierauf werden als Beispiele für die beiden Fabrikationsweisen, mit Kalkhydrat oder mit Ätzkalk, zwei typische Betriebe eingehend behandelt. Am Schlusse werden die Eigenschaften des Kalksandsteins beschrieben. *Dz.*

N. V. Kultascheff. Über die Schmelzpunkte von Calciumsilikat ($CaSiO_3$), Natriumsilikat (Na_2SiO_3) und ihrer Mischungen[2]). — Auf Anregung von G. Tamman sollte Vf. die Frage entscheiden, ob $CaSiO_3$ und Na_2SiO_3 Verbindungen miteinander eingehen und welche Zus. dieselben haben. Die Schmelzen der Mischungen der beiden Stoffe kristallisieren leicht. Das Kristallisationsvermögen nimmt bei Zusatz von SiO_2 ab, so daß bei einem Überschuß von 10 Proz. SiO_2 keine der Mischungen bei der Abkühlung im Platintiegel kristallisiert. Zur Feststellung der Verbindungen der beiden Silikate wurden die Smpp. (Kristallisationstemperatur) von Mischungen beider Substanzen bestimmt. Die zu untersuchenden Mischungen wurden durch Zusammenschmelzen von Na_2CO_3, SiO_2 und CaO in einem Platintiegel, Pulvern der erkalteten Schmelze und nochmaligem Schmelzen, dargestellt. Die Verflüchtigung von Na_2O ist beim Erhitzen der Mischungen gering, größer, wenn Na_2SiO_3 allein über seinen Smp. erhitzt wird. Der Smp. des reinen $CaSiO_3$ wurde nicht bestimmt, da er über 1400° liegt und mit dem verwendeten Gebläseofen eine höhere Temperatur nicht erzielt werden konnte. Die erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle und einem Diagramm zusammengestellt. Die Kurve der Smpp. nach der Konz. hat ein Maximum bei 1160° und entspricht der 60%igen ($CaSiO_3$) Mischung. Die Mischung des maximalen Smp. kommt der Zus. der

[1]) Chem. Ind. **26**, 381—390. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 187—193.

Verb. $2 Na_2SiO_3 . 3 CaSiO_3$ nahe. Doch scheidet sich bei der Abkühlung der Mischungen von 60 bis 80 Proz. $CaSiO_3$ nicht diese Verb. allein aus, sondern Mischkristalle derselben mit $CaSiO_3$. Die Bedeutung der Schnittpunkte der einzelnen Kurvenstücke werden näher besprochen. Die Annahme der Verbb. von $3 Na_2SiO_3 . 2 CaSiO_3$ und $3 CaSiO_3 . 2 Na_2 SiO_3$ genügt, um die Schmelzkurven von 0 bis 85 Proz. $CaSiO_3$ zu deuten. Es wurde auch der Einfluß, welchen die allmähliche Zugabe von überschüssigem SiO_2 auf den Smp. des Na_2SiO_3 und einiger Mischungen ausübt, untersucht. Nur beim Na_2SiO_3 ruft die Zugabe von SiO_2 eine Erniedrigung des Smp. hervor. Die Mischungen kristallisieren dagegen entweder bei derselben oder sogar bei höherer Temperatur, um bei weiterem Zusatze von SiO_2 ihren Smp. zu erniedrigen. Man muß annehmen, daß bei den an $CaSiO_3$ reicheren Mischungen die SiO_2 sich in der Verb. $3 Na_2SiO_3 . 2 CaSiO_3$ löst. *Dz.*

Karl Zulkowski. Über die Konstitution der Hochofenschlacken [1]. — Vf. hat in einer Reihe von Arbeiten die Zus. und Konstitution der Gläser, Glasuren, Schlacken und hydraulischen Bindemittel in Untersuchung gezogen und bespricht nun den Chemismus der Silikatschlacken und die praktische Anwendung dieser Kenntnisse für den Hochofenbetrieb. Er weist darauf hin, daß im Gegensatz zu der früheren, unrichtigen Anschauung, die Tonerde den Basen gegenüber in der Schmelzhitze die Rolle einer Säure übernimmt und bespricht die Bildung der Meta- und Polysilikate. Der molekulare Verhältnisexponent zwischen Kieselsäure und Basis muß immer eine ganze Zahl sein; Abweichungen hiervon weisen auf das Vorhandensein von Gemischen hin. Das Sättigungsgefälle kann durch den Sättigungs- oder durch den Säuregrad ausgedrückt werden. Der Sättigungsgrad zeigt an, wie viel Mol. Basis auf 1 Mol. Säure kommen. Unter Säuregrad versteht man den Quotienten, den man erhält, wenn man die Anzahl der Basenmoll. durch die Zahl der Säuremoleküle dividiert. Vf. setzt an Beispielen auseinander, wie man die Berechnung einer Hochofenbeschickung für einen bestimmten Sättigungsgrad vorzunehmen hat. Bei der Berechnung des Möllers kann man der Schlacke nicht nur einen bestimmten Sättigungsgrad, sondern auch ein bestimmtes Verhältnis zwischen Kieselsäure und Tonerde erteilen, wenn man anstatt eines, zwei geeignete Erze oder zwei geeignete Zuschlagsmaterialien verwendet. Die Regelung des Verhältnisses zwischen Kieselsäure und Tonerde hat namentlich dort eine größere Bedeutung, wo die Hochofenschlacke zur Herstellung von Schlackenzement Verwendung finden soll. Bei einer solchen Schlacke muß der Sättigungsgrad sich der Zahl 2 möglichst nähern und der Tonerdegehalt mindestens drei Fünftel des Kieselsäuregehaltes betragen. *Dz.*

Bernhard Osann. Verdampfung von Hochofenschlacke [2]. — Vf. hatte früher schon darauf hingewiesen, daß die Gichtgase einen außerordentlich feinen Staub enthalten, der wahrscheinlich die Ursache des Schlechtbrennens solcher Gase ist. Die Vermutung, daß dieser Staub verdampfte Hochofenschlacke darstelle, hat Vf. durch Beweismaterial gestützt und er ist nunmehr der Ansicht, daß alle schlackenbildenden

[1]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **50**, 647—651, 667—670. — [2]) Stahl u. Eisen **23**, 870—872.

Bestandteile verdampfen, einige leichter, andere schwieriger. Vf. weist darauf hin, daß Bergkristall im Deville-Ofen sich verflüchtige. Auch Tonproben ließen beim Erhitzen auf etwa 2000° ein Verflüchtigungsprod. erkennen, das aus 74,2 Proz. SiO_2 und 3,8 Proz. Al_2O_3 bestand. Als besonders stark flüchtig erwies sich Magnesia. Hilgenstock hat im übrigen ähnliche Beobachtungen gemacht bezüglich der Zus. des Rauches, der aus der Schlackenform der Hochöfen steigt. Koßmann nimmt bei Verflüchtigungsersch. bei Kaolin u. s. w. Carbidbildungen an. Der C wird aus den in den Jonen enthaltenen organ. Stoffen entnommen. Weiße Beschläge von SiO_2 hat man im Gasfang und den Gasleitungen des Hochofens, in Lokomotivschornsteinen, in Gasleitungen von Gasmotoren gefunden. Bunte führt diese SiO_2 auf die Bildung von $SiCl_4$ und Zerlegung des letzteren durch H_2O zurück. Da auch im Hochofenbetriebe die Anwesenheit von HCl vielfach bekannt geworden ist, so mußte man wohl auch beim Hochofen die Verb. $SiCl_4$ in Betracht ziehen und deren Zerlegung auf den H_2O-Dampf der Luft und des Formsandes zurückführen. *Tr.*

Baryum. Strontium.

Guntz. Über die Darstellung des Baryums [1]). — Erhitzt man das Baryumamalgam unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln im elektrischen Ofen, so erhält man bei langsamer Steigerung der Temperatur bei 850° ein Amalgam mit 70 bis 80 Proz. Ba. Bei etwa 1150° siedet das Metall. Kühlt man die beiden Enden der Röhre in geeigneter Weise ab, so erhält man bei etwa 1000° reines Baryum. Es werden ausführlich die Vorsichtsmaßregeln besprochen, welche das Herausspritzen des Amalgams aus dem Schiffchen und das Zerspringen der Porzellanröhren verhindern. Um größere Mengen von Ba zu erhalten, muß das 3 %ige Amalgam durch Erhitzen in einer gußeisernen Retorte in einer H-atm. unter vermindertem Druck auf etwa 10 Proz. Ba konz. werden, die erhaltene, feinkörnige Masse in einem eisernen Schiffchen in einer Porzellanröhre im Vakuum langsam auf dunkle Rotglut erhitzt werden, bis man ein Amalgam von etwa 65 Proz. Ba erhält. Dieses wird nun in einem Nickelschiffchen innerhalb einer mit Nickel ausgekleideten Porzellanröhre während 2 bis 3 Stunden auf 900° im Vakuum erhitzt, während die Enden der Röhre gekühlt werden. Man hält dann die Temperatur während einer Stunde auf 950°, bei welcher Temperatur das Baryum schon merklich flüchtig ist. Das erhaltene metallische Baryum enthält noch geringe Mengen von Hg und Fe, außerdem Spuren von C, N und O. D^0 3,9 (unkorr.). Das aus dem Schiffchen stammende Eisen kann kaum entfernt werden. Auf der frischen Schnittfläche ist das Ba von zinnweißer Farbe, wird an der Luft rasch grau, dann schwarz durch Aufnahme von Stickstoff; als Pulver entzündet es sich heftig an der Luft. Im reinen Zustande ist es weich, etwas härter als Blei. Enthält es einige Prozent Hg, so ist es brüchig. Es schmilzt bei 850°, verdampft rasch bei 1150° und siedet im Vakuum. Es absorbiert H

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 483—490. Kurzer Bericht Zeitschr. Elektrochem. **9**, 684.

und N; die Ggw. von H vermindert die Flüchtigkeit des Metalls selbst unter sehr vermindertem Druck. Geschmolzenes Ba greift alle Metalle und besonders Nickel an; Eisen wird am wenigsten angegriffen. Baryum ist ll. in absolutem A.; trockenes Bzl., Toluol, Petroleum, sowie trockenes CO_2 sind ohne Einw. NH_3-Gas greift das Metall in der Kälte und in der Wärme an. Unter 28° entsteht Baryumammonium, bei 280° entsteht das Amid. *Dz.*

Guntz. Über die Bildungswärme einiger Baryumverbindungen [1]). — Bei der Rk. Ba (fest) und nH_2O (flüssig) $=$ $Ba(OH)_2$ (gelöst, verdünnt) $+ H_2$ (trocken) bei 16° entwickeln sich $+ 92{,}50$ cal. Vf. berechnet daraus die Oxydationswärme des Baryums: $Ba + O = BaO$ (fest) zu $+ 133{,}4$ cal. Aus der Zersetzungswärme BaH_2 (fest) $+ nH_2O$ (flüssig) $= Ba(OH)_2$ (gelöst, verdünnt) $+ 2H_2 = 55{,}0$ cal. wurde die Bildungswärme des Baryumhydrids: $Ba + H_2 = BaH_2$ zu 37,5 cal. und in gleicher Weise gemeinschaftlich mit Mentzel die Bildungswärme des Baryumnitrids: $Ba_3 + N_2$ (Gas) $= Ba_3N_2$ (fest) zu $+ 149{,}4$ cal. und die des Baryumamids: $Ba + 2NH_3 = Ba(NH_2)_2 + H_2$ zu 53,3 cal. bestimmt. *Dz.*

Guntz. Über die Salze des einwertigen Baryums [2]). — Beim Erhitzen eines Gemisches von $Na + BaX_2$ (X $=$ Cl, Br, J, F) im Verhältnis von $2Na + BaX_2$ im Perrotschen Ofen bilden sich zwischen 800 und 1000° die Doppelsalze BaJ.NaJ, BaBr.NaBr, BaCl.NaCl, BaF.NaF als grauweiße, kristallinische Massen, welche von nicht in Rk. getretenem Na bedeckt sind. Eine Zers. durch überschüssiges Na scheint nicht einzutreten, da metallisches Ba nicht nachgewiesen werden konnte. Alle diese Doppelsalze haben ähnliche Eigenschaften, zersetzen leicht W., mit Ausnahme der Fluorverbindung, die wegen der Unlöslichkeit des BaF_2 langsamer einwirkt. Beim Erhitzen im Vakuum bei 700° zersetzen sie sich in BaX_2 und Na. Diese Rk. ist insofern von Wichtigkeit, da sie erklärt, weshalb die Versuche zur Darst. des Ba durch Elektrolyse eines $BaCl_2$–NaCl-Gemisches bisher zu keinem Resultate geführt haben. Bei der Elektrolyse eines solchen geschmolzenen Gemisches zersetzt sich NaCl in Cl und Na; letzteres reagiert dann mit dem $BaCl_2$ unter Bildung von BaCl.NaCl, welches sich in der Masse verteilt und dann an der Anode $BaCl_2$ regeneriert. Bei der Verwendung von reinem $BaCl_2$ zur Elektrolyse findet die gleiche Rk. statt, indem sich BaCl allein bildet. Beim Erhitzen von BaJ.NaJ mit Hg entsteht Baryumamalgam, beim Erhitzen der Doppelsalze im N- oder H-Strome auf dunkle Rotglut entsteht Baryumnitrit bzw. Baryumhydrid, beim Erhitzen mit Zn oder Sn die entsprechende Baryumlegierung. *Dz.*

Ch. Schenk Bradley und Ch. Borrows Jacobs. Verfahren zur Darstellung von porösem Baryumoxyd. [D. R.-P. Nr. 142051, Zusatz zum D. R.-P. Nr. 125936] [3]). — In einem geeigneten Ofen werden Baryumcarbid mit Baryumhydroxyd im molekularen Verhältnis gemischt und auf eine genügend hohe Schmelztemperatur solange erhitzt, bis alle Kohlenwasserstoffe entfernt sind. Als Rückstand hinterbleibt ein be-

[1]) Compt. rend. **136**, 1071—1072. — [2]) Daselbst, S. 749—751; Bull. soc. chim. [3] **29**, 490—492. — [3]) Patentbl. **24**, 1036.

sonders poröses Baryumoxyd, welches sich auf Grund dieser Porosität in hervorragender Weise zur Darst. von Baryumsuperoxyd eignet. *Op.*

O. Bauer. Beitrag zur Kenntnis des Baryums und seiner Hydrate [1]). — Das durch Glühen von $BaCO_3$ mit Holzkohlenpulver erhaltene Baryumoxyd enthält $Ba(CN)_2$, welches sich mit dem Eisengehalte des Carbonats zu $Ba_2Fe(CN)_6$ und weiter zu $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ umsetzt. Das aus Baryumnitrat hergestellte BaO ist cyanfrei. Die Umwandlung des Baryumhydrats in BaO gelingt im H-Strom schon bei heller Rotglut; die Wasserbestimmung bei dieser Arbeitsweise hat den Vorteil vor der, bei welcher im Luftstrom erhitzt wird, indem in letzterem Falle die Entwässerung schwieriger ist und ein Gemisch von BaO und BaO_2 zurückbleibt. Der Smp. von $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ liegt bei 78° (bei 732 mm Quecksilberdruck). Das Hydrat siedet bei 103° C in seinem Kristallwasser. Die Messung der Siedetemperatur konz. $Ba(OH)_2$-Lsgg. gestattet mit großer Genauigkeit den Gehalt der Lsg. an BaO zu bestimmen. Beim Schmelzen des Hydrates $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ beginnt bei 109° C, einem Gehalte von 61,44 Proz. BaO entsprechend, die Ausscheidung von Kristallen. Dieselben bilden ein neues Hydrat von der Formel $Ba(OH)_2 + 3H_2O$, sind von reinem Diamantglanz, überziehen sich an der Luft bald mit einem Häutchen von $BaCO_3$; die Härte ist 2,5. Die Kristalle gehören dem rhombischen System an, unterscheiden sich dadurch wesentlich von dem tetragonal kristallisierenden $Ba(OH)_2 + 8H_2O$. Die Kristalle sind optisch positiv; die chemischen Eigenschaften sind im wesentlichen die gleichen wie beim Hydrat mit 8 Mol. W. Beim Eintragen von $Ba(OH)_2 + 3H_2O$ in kohlensäurefreies Wasser zerfällt das Hydrat, wenn es im Überschusse ist, in ein weißes Pulver, während das Hydrat mit 8 Mol. W. nicht zerfällt. Zum Schlusse werden die bisher bekannten Hydrate der drei Erdalkalien in Vergleich gezogen. Mit steigenden Atomgewichten steigt die Neigung der Hydrate der Erdalkalien, Kristallwasser aufzunehmen, ebenso ihr Bestreben das Kristall- und Hydratwasser festzuhalten. Die Abgabe des letzten Mol. Kristallw. und der Übergang in das Hydrat vollzieht sich beim Sr schon bei 100° im Vakuum; beim Ba ist hierzu Dunkelrotglut erforderlich. Viel schwieriger ist noch beim Baryum die Umwandlung in Oxyd, während die Hydrate des Sr und Ca leicht ihr Hydratwasser abgeben. *Dz.*

A. de Schulten. Darstellung der kristallisierten, wasserfreien Jodate von Baryum und Strontium [2]). — Beide Salze wurden aus einer Auflösung der mikrokristallinischen Niederschläge von 30 g $Ba(JO_3)_2 + H_2O$, bzw. 25 g $Sr(JO_3)_2 + H_2O$ in 30 bzw. 40 g geschmolzenem $NaNO_3$ gewonnen. $Ba(JO_3)_2$ bildet durchscheinende, monokline Säulen, D^{15} 4,998. $Sr(JO_3)_2$ bildet durchsichtige, trikline Säulen. D^{15} 5,045. *Dz.*

L. Vanino. Über die Herstellung von Bologneser Leuchtsteinen [3]). — Zur Darst. eines weißen Leuchtsteines empfiehlt Vf., 2 g entwässertes Na_2CO_3, 0,5 g NaCl, 0,2 g $MnSO_4$, 100 g $SrCO_3$ und 30 g S drei Stunden auf 1300 bis 1400° zu erhitzen. Für eine ins Violette spielende Masse mischt man 20 g gebr. Cl-freien Kalk, 6 g S und 2 g Stärke und durchfeuchtet das innige Gemisch mit 8 ccm einer Lsg. von 0,5 g Wismut-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 341—350. — [2]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 107—111; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 789. — [3]) Pharm. Centr.-H. **44**, 674.

nitrat in 100 ccm abs. Alkohol, fügt 2 bis 3 Tropfen konz. HCl hinzu und erhitzt schließlich die trockne Masse im Rößlerschen Ofen. Smaragdgrün leuchtende Masse erhält man, wenn man Strontiumthiosulfat (20 g) mit 2 ccm einer alkoh. Urannitratlsg. und 4 ccm einer alkoh. Wismutnitratlsg. verreibt und dann eine Stunde im genannten Ofen erhitzt. Hervorragende Leuchtkraft besitzen auch wolframsaurer Kalk, sowie die Sidotsche Blende, die reines hexagonales ZnS darstellt. *Tr.*

André Brochet und Georges Ranson. Elektrolyse der Sulfide der alkalischen Erden [1]). — Die Elektrolyse des Baryumsulfids wurde mit Rücksicht auf seine geringe Löslichkeit in der Kälte bei 60 bis 65° durchgeführt. In verdünnter Lsg. wurde ähnlich wie bei der Elektrolyse von Na_2S [2]) Schwefel, Sulfit, Hyposulfit und Sulfat nachgewiesen. In konz. Lsg. wurden Schwefel, Baryt und H abgeschieden. Durch Auflösung des Schwefels im überschüssigen Sulfid entstehen Polysulfide, während der Baryt in Lsg. verbleibt. Durch Reduktion der Polysulfide entsteht H_2S, der ursprüngliches Sulfid zurückbildet. Die stattfindenden Rkk. lassen sich durch das Schema wiedergeben: $Ba(OH)(SH) + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 + H_2 + S$. Zur Verwendung kam verschiedenes Anodenmaterial. Eine Kupferanode wird aufgelöst, ebenso Fe und Ni bei Ggw. von NaCl. Der abgeschiedene Baryt wirkt auf die Polysulfide nicht ein. Eine Erhöhung der kathodischen Stromdichte ist ohne Einfluß. *Dz.*

André Brochet und Georges Ranson. Elektrolyse von Baryumsulfid mit Diaphragma [3]). — Wendet man bei der Elektrolyse von Baryumsulfid eine poröse Wand an, so ist die primäre Rk. in konz. Lsg. die gleiche, wie ohne Diaphragma (S und Polysulfide an der Anode, Baryt und H an der Kathode). Doch schlägt sich meist der größere Teil des Baryts im Anodenraum nieder, wohin er nicht durch einfache Diffusion gelangt sein kann. Es wird ein Versuch angeführt, bei welchem als Kathode ein Eisentrog, als Anode eine Eisenplatte diente, wo der Anodenraum mit BaS, der Kathodenraum mit Barytwasser gefüllt ist. Bei einer Stromstärke von etwa 90 Amp., einer Klemmenspannung von 2 Volt und einer Temperatur von 65° gab der Kathodenraum 8,15 Proz. der theoretischen Stromausbeute an Baryt, der Anodenraum 75 Proz. Die fehlenden 12 Proz. sind auf den gelösten Baryt und die in den Poren des Diaphragmas befindlichen Mengen zurückzuführen. Ein Zusatz von $BaCl_2$ oder Alkalichlorid ist ohne Einfluß. Die kathodische Fl. kann durch $BaCl_2$ oder $Ba(OH)_2$ statt durch BaS gebildet werden, nur ist bei Anwesenheit von $BaCl_2$ Eisen als Anode nicht anwendbar. Die Trennung des Baryts von den ll. Polysulfiden ist leicht durchführbar. Die Elektrolyse von BaS bildet eine einfache Darstellungsweise von Baryt bei geringem Energieverbrauch und bei Verwendung von $BaSO_4$ als Ausgangsprodukt. *Dz.*

A. de Schulten. Künstliche Darstellung von Baryt, Cölestin und Anglesit auf nassem Wege [4]). — Durch Eintropfen von verdünnter Schwefelsäure in eine im offenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzte

[1]) Compt. rend. **136**, 1195—1197. — [2]) Daselbst, S. 1134. — [3]) Daselbst, S. 1258—1260. — [4]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 103—107; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 845.

Lösung von $BaCl_2$, $SrCl_2$ oder $PbCl_2$ in verdünnter wässeriger Salzsäure entstehen nach 15 bis 30 Tagen die entsprechenden Sulfate. *Hz.*

R. C. Mentrel. Untersuchungen über das Baryumammonium [1]). — Das *Baryumammonium* kann durch Einw. von flüssigem NH_3 auf $60\,^0/_0$iges Baryumamalgam hergestellt werden. *Baryumamid*, Smp. 280°, Erstarrungspunkt zwischen 280 und 275°, wird grün bei 340°. *Baryumnitrid* schmilzt im Vakuum gegen 1000°, beginnt auch bei dieser Temperatur sich zu verflüchtigen. Die Bildungswärme des Nitrids wurde zu + 142,5 cal., die des Amids zu 51,0 cal. gefunden. *Natriumamid* bildet im Ammoniakstrome geschmolzen eine hellgrüne Fl., die bei 500° dunkelgrün wird und unter Entw. von H und N siedet; beim Erkalten im NH_3-Strome entsteht wieder das Amid. Im Vakuum erfolgt die Zers. bei niedrigerer Temperatur. Das *Lithiumamid* ist unter 400° eine hellgrüne Fl., bei 430° im NH_3-Strome wird es rötlich, siedet unter Abgabe von H und N; beim Erkalten im NH_3-Strome bleibt wieder reines Amid zurück. Bei 450° erhitzt, hinterbleibt ein weißes, an der Luft unbeständiges Produkt, wahrscheinlich Lithiumimid, Li_2NH, oder ein Gemisch von Amid und Nitrid. Beim Erhitzen auf 750 bis 800° ist die Zers. in Li und NH_3 eine vollständige. *Dz.*

Mentrel. Einwirkung des Ammoniakgases bei niedriger Temperatur auf das Baryum (Baryumammonium [2]). — Vf. beschreibt den für die Darst. des Baryumammonium angewendeten App. Das hierzu erforderliche trockene NH_3 wurde in der Weise erhalten, daß bei niedriger Temperatur gesättigte Lsgg. von NH_3-Gas schwach erwärmt wurden und das entweichende Gas durch passende Absorptionsmittel von W. und Spuren von CO_2 befreit wurde. Ba und NH_3 reagieren oberhalb 28° nicht aufeinander; unterhalb dieser Temperatur bildet sich ein fester, braunroter Körper, der sich unterhalb — 23° in eine blaue Fl. verwandelt. Die Zus. des Baryumammoniums ist $Ba(NH_3)_6$. *Dz.*

Guntz und Mentrel. Über das Baryumamid und -nitrid [3]). — Über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist bereits berichtet worden (siehe vorstehendes Referat). Es wurden noch die Bildungswärmen des Baryumnitrids und des Baryumamids bestimmt. Die Bildungswärme des Baryumnitrids ergab sich zu + 149,4 cal., die des Baryumamids zu + 53,3 cal. *Dz.*

Guntz und Mentrel. Einwirkung einiger Gase auf das Baryumammonium [4]). — Leitet man Sauerstoff in eine Lsg. von Baryumammonium in fl. Ammoniak, so bildet sich hauptsächlich Baryumoxyd und nur wenig Baryumsuperoxyd, während die Alkalimetallammoniumverbb. bei analoger Behandlung hauptsächlich in Superoxyd übergehen. Stickoxyd fällt aus der Lsg. des Baryumammoniums weißes *Baryumhyponitrit*, $Ba(NO)_2$. *Bdl.*

Wm. K. Wallbridge. Über ein Doppelsalz von Kalium- und Baryumnitrat [5]). — Doppelsalze von Alkalimetallen und Ba sind bisher nicht beobachtet worden. Beim Abkühlen einer heißen, konz. Lsg. von 40 g KNO_3 und 10 g $Ba(NO_3)_2$ scheiden sich zuerst große Kristalle von

[1]) Diss. Nancy; Ref. Chem. Centr. 74, I, 276—277. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 29, 493—503. — [3]) Daselbst, S. 578—585. — [4]) Daselbst, S. 585—587. — [5]) Amer. Chem. J. 30, 154—156.

KNO_3 aus, hierauf kleine, weiße und durchsichtige Kristalle. Dieselben haben die Zus. $K_2Ba(NO_3)_4$. Frei von KNO_3-Kristallen wurde das Doppelsalz aus einer Lsg., welche 40 g KNO_3 und 20 g $Ba(NO_3)_2$ enthielt, erhalten. Die Kristalle des Doppelsalzes haben tetraëdrische Form und 1 bis 3 mm im Durchmesser. Versuche, ähnliche Doppelnitrate aus Cs- und Ba-, oder Cs- und Sr-Nitrat zu erhalten, führten zu keinem Resultate. *Dz.*

Russel W. Moore. Baryumcarbonat des Handels [1]). — Baryumcarbonat wird in die Vereinigten Staaten als natürlicher Witherit in Klumpen und als Pulver und als gefälltes, pulverförmiges Produkt eingeführt. Das künstlich hergestellte Produkt ist oft durch Schwefelverbindungen verunreinigt. Da das natürliche zum Unterschied vom künstlichen Produkte nicht zollpflichtig ist, ist es oft notwendig, die Provenienz desselben festzustellen. Es geschieht dies durch Lösen der Probe in verd. HCl und Prüfung mittels Bleipapier, welches im künstlichen Produkte die Anwesenheit von Sulfid erkennen läßt. Die mikroskopische Prüfung auf das Vorhandensein von Kristallen ist nicht so verläßlich. *Dz.*

W. Herz und G. Muhs. Über die Löslichkeit einiger Salze der Erdalkalimetalle mit organischen Säuren in Essigsäure [2]). — Vom Calciumtartrat, $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, lösen sich 0,0219 g in W., 0,1084 g in 0,57/n, 0,2045 in 3,80/n und 0,1160 g in 10,09/n Essigsäure bei Anwendung von 50,052 ccm Lösung. Im gleichen Flüssigkeitsvol. lösen sich von Strontiumtartrat, $SrC_4H_4O_6 + 3H_2O$, 0,1135 g in W., 0,3395 g in 0,565/n, 0,5268 g in 3,77/n, 0,0919 g in 16,89/n Essigsäure, vom Baryumtartrat, $BaC_4H_4O_6$, 0,0332 g in W., 0,1158 g in 0,565/n, 0,1890 g in 3,77/n, 0,0218 g in 16,85/n Essigsäure. Weiter wurden Löslichkeitsbestimmungen mit den Oxalaten des Ca, Sr und Ba durchgeführt. Bei allen Löslichkeitsversuchen zeigte sich, daß die Löslichkeit sowohl in W. wie in der höchsten Essigsäurekonzentration, die fast dem Eisessig entspricht, am geringsten ist. Die Löslichkeit zeigt ein Maximum zwischen 2,5 und 3,5/n. Es stimmt dies mit den elektrischen Leitfähigkeiten überein, die nach Kohlrausch und Holborn bei denselben Normalitäten höchste Werte annehmen. *Dz.*

Albert Colson. Einwirkung von Chlor auf Baryumacetat [3]). — Wird Bleiacetat in essigsaurer Lsg. der Einw. von Chlor ausgesetzt, so bildet sich Bleitetracetat, wodurch die Vierwertigkeit des Bleis entsprechend dem Bleidioxyd, O=P=O, auf einfache Weise erwiesen wird. Bei dem gleichen Versuche mit Baryumsalz konnte eine Verbindung vom Typus BaX_4 nicht erhalten werden, indem das Baryum zweiwertig bleibt, entsprechend der Konstitution des Baryumsuperoxyds, $Ba\langle{}^{O}_{O}\rangle$ (O–O). 6 g $BaCO_3$ wurden in 100 ccm reiner Essigsäure gelöst, 5 g Essigsäureanhydrid zur Bindung des bei der Neutralisation freigewordenen W. hinzugefügt und die Lsg. mit trockenem Chlor bei 12° gesättigt. Am nächsten Tage schied sich ein kristallinischer Niederschlag aus, der mit

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 197—198. — [2]) Ber. **36**, 3715—3718. — [3]) Compt. rend. **137**, 660—661.

Essigsäure gewaschen wurde. Derselbe hat die Zusammensetzung $BaCl_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2\,C_2H_4O_2$ oder $2\,[BaCl.C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2]$. Das mit 1 Mol. Essigsäure kristallisierte Doppelsalz stellt kein Gemenge von Chlorid und Acetat, sondern ein Doppelsalz, das *Baryumacetochlorid*, vor, da es fast unlöslich in Essigsäure ist. Die Verb. entsteht auch beim Lösen von Baryumacetat in reiner Essigsäure und Sättigung der Lsg. mit Chlor ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid. Das Acetochlorid löst sich in W. und verhält sich in dieser Lsg., wie ein Gemenge von Chlorid, Acetat und Essigsäure. Das aus dem Acetochlorid ausgefällte Ba wird nach den Untersuchungen von Curie nicht radioaktiv, wenigstens erreicht die Radioaktivität desselben nicht den zwanzigsten Teil jener des U. Bei der Rk. entsteht kein Acetylperoxyd oder H_2O_2. Die geringen Mengen des entweichenden Gases enthalten kein Ozon. Wird die Rk. im geschlossenen Gefäß bei 100° durchgeführt, so entsteht ausschließlich Baryumchlorid. *Dz.*

Richard Zsigmondi. Verfahren zur Herstellung von massivem Goldrubinglas aus barythaltigen Glassätzen. [D. R.-P. Nr. 138281][1]). — Nach diesem Verfahren wird den barythaltigen Glassätzen so viel gelöstes oder fein verteiltes Au zugesetzt, daß auf 10000 Tle. Sand 0,25 bis 1,7 Proz. Au kommt. Der Baryt wird am besten als Nitrat zugesetzt. *Op.*

Lucien Robin. Trennung und gleichzeitige Bestimmung des Baryts, Strontians und Kalks[2]). — Die Lsg. der Chloride oder Nitrate wird schwach ammoniakalisch gemacht, 2 Proz. Ammonsalz hinzugefügt, mit Essigsäure schwach angesäuert und in der Siedehitze mit überschüssiger $K_2Cr_2O_7$-Lsg. versetzt, bis die Fl. rötlich gefärbt ist. Man läßt fünf Minuten kochen, kühlt durch kaltes W. ab, bringt das Baryumchromat auf ein gewogenes Filter, wäscht zunächst mit einer 0,5 %igen, durch NH_3 schwach alkalisch gemachten Ammoniumacetatlsg., später mit verd. etwa 10 %igem A., trocknet zwei Stunden bei 100 bis 110° und wägt. Das barytfreie Filtrat wird in schwach ammoniakalischer Lsg. in der Siedehitze mit 3 bis 4 Proz. Ammoniumsulfat versetzt, 15 Minuten auf 100° gehalten, das $SrSO_4$ filtriert, mit schwach ammoniakalischer 0,5 bis 1 %iger Ammonsulfatlsg., hierauf mit verdünntem 10 %igem A. gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Im Filtrate wird bei 80° der Kalk gefällt, nach einer halben Stunde filtriert, mit heißem, ammoniakalischem W. gewaschen und das Oxalat in das Carbonat oder Sulfat übergeführt. Das Verfahren läßt sich auch zur qualitativen Trennung der durch Ammoniumcarbonat gefällten und in verd. HCl gelösten drei Erdalkalien verwenden. *Dz.*

C. Reichard. Über den Nachweis des Strontiums neben dem Calcium durch Kaliumchromat und Ammoniak. I. Verhalten von Strontiumsalzen gegen chromsaures Kalium[3]). — Strontiumsalze werden schon in 1,5 bis 2 %iger Lsg. durch neutrales Kaliumchromat gefällt. Für salpetersaures Strontian liegt die Grenze der Fällbarkeit bei 1,5 %igen Lsgg. Saure Alkalichromate fällen Strontiumsalze nicht. Bei Ammoniakzusatz erfolgt die Fällung mit neutralem Chromat schon in 0,5 %iger

[1]) Patentbl. **24**, 271. — [2]) Compt. rend. **137**, 258—259. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 877—879.

Lsg. Das Chromat scheidet sich in charakteristischer Weise an den Gefäßwänden ab und ist äußerlich dem Ammoniumphosphormolybdatniederschlag sehr ähnlich. Quantitative Versuche zur Bestimmung des Löslichkeitsgrades lufttrockenen, chromsauren Strontiums ergaben, daß durch 100 ccm W. von 20° C. 1 Proz. chromsaures Sr in Lsg. geht, was mit obigen Angaben über die Grenze der Fällbarkeit ziemlich übereinstimmt. Bei 50° C wurden 2,417 g Strontiumchromat von 100 ccm W. gelöst, bei Siedetemperatur 3 Proz. *Dz.*

C. Reichard. Über den Nachweis des Strontiums neben Calcium durch Kaliumchromat und Ammoniak. II [1]). — Calciumsalze werden nur in sehr konz. Lsg. durch neutrales Kaliumchromat gefällt. Der Niederschlag ist kristallinisch, von blaßgelber Farbe, scheidet sich nicht wie beim Sr an den Gefäßwänden ab und geht nach längerer Zeit teilweise wieder in Lsg. Bei Ggw. von Ammoniak geben auch weniger konz., z. B. 10 %ige Lsgg. einen Niederschlag. Bei Vorhandensein von Ca und Sr darf NH_3 trotz seines günstigen Einflusses auf die Fällbarkeit der Strontiumverbindungen mittels K_2CrO_4 nicht angewendet werden, da sonst Täuschungen eintreten können. Sind Ammoniaksalze zugegen, so müssen Alkalien unbedingt vermieden werden. Zum möglichst schnellen Hervorrufen des Niederschlages empfiehlt es sich, auf etwa 70 bis 80° C zu erwärmen, ein Erhitzen bis zum Sdp. ist zu vermeiden. *Dz.*

C. Reichard. Über den qualitativen Nachweis der sämtlichen Erdalkalimetalle nebeneinander durch Anwendung von Kaliumbichromat und Ammoniak. III [2]). — Die sämtlichen drei Erdalkalien enthaltende Fl. wird mit überschüssigem, kalt gesättigtem $K_2Cr_2O_7$ versetzt, wobei Baryumchromat ausfällt. Das Filtrat wird tropfenweise mit NH_3 versetzt, bis die rote Farbe in reines Gelb umschlägt. Nach starkem Schütteln scheidet sich das Strontiumchromat als charakteristischer, gelber Beschlag an den Gefäßwänden ab. Da die Ausscheidung des gesamten Sr bei verd. Lsgg. langsam vor sich geht, läßt man einige Stunden stehen, filtriert dann ab und weist im Filtrat das Calcium als Oxalat nach. *Dz.*

Bor.

W. Herz. Über die Löslichkeit von Borsäure in Salzsäure [3]). — Vf. hat die in der Literatur enthaltene Angabe, daß Borsäure in HCl leichter löslich sei als in H_2O, auf ihre Richtigkeit geprüft. Es ergab sich bei Versuchen, bei denen die Borsäure bei 26° mit wässeriger HCl versch. Normalität geschüttelt und in einem best. Vol. dann die Borsäure titrimetrisch bestimmt wurde, daß entgegen der Literaturangabe die Löslichkeit der Säure bei steigendem HCl-Gehalt immer kleiner wird und schließlich einen innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Wert erreicht. Bei der geringen Dissoziation der Borsäure kann die starke Abnahme der Löslichkeit nicht auf den Rückgang der Dissoziation durch die H-Ionen der HCl zurückgeführt werden. Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie Sackur für den Rück-

[1]) Chemikerzeit. 27, 895—896, 913—914. — [2]) Daselbst, S. 1035—1036. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 355—356.

gang der Löslichkeit von Basen in Basen und Säuren in Säuren konstatiert hat. *Tr.*

W. Herz. Notiz über die Löslichkeit von Borsäure in Säuren [1]). — Vf. hat die Löslichkeit der Borsäure in H_2SO_4, HNO_3 und in Essigsäure bestimmt und gibt die Normalitäten auf H-Ionen der Lösungssäure und $B(OH)_3$ bezogen an. Trotz gewisser Verschiedenheiten zeigt sich im großen ganzen eine deutliche Übereinstimmung, während sich die Borsäure gegen Weinsäurelsg. anders verhält. Über Löslichkeitsbest. in HF soll in Kürze berichtet werden. *Tr.*

Prall. Borsäure als Konservierungsmittel [2]). — Es handelt sich in dieser Mitteilung nur um einen Auszug aus einer von E. Rost abgefaßten Schrift „Borsäure als Konservierungsmittel", die einen Beitrag zur Beurteilung der Angriffe gegen das Verbot der Borsäureverwendung liefern soll. *Tr.*

A. Partheil und J. Rose. Die direkte gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln [3]). — Vff. bedienen sich hierzu eines besonderen Perforationsapp., der von der Firma C. Gerhardt, Marquarts Lager, Bonn, zu beziehen ist. In diesem wird die sauer gemachte Borsäurelsg. etwa 18 Std. mit Äther extrahiert. Das ätherische Extrakt wird im Vakuum über H_2SO_4 und CaO abgedunstet und der Trockenrückstand schließlich gewogen. Die Lsg. der Borsäure darf nicht enthalten H_2SO_4, HNO_3, Fe, $ZnCl_2$, As_2O_3, H_3SO_4. H_2SO_4 beseitigt man mit $BaCl_2$, H_3PO_4 als Ferriphosphat, NHO_3 durch Glühen des alkalischen Verdampfungsrückstandes, Fe durch $K_4Fe(CN)_6$. Die Methode wurde an einer Reihe von borsäurehaltigen Mineralien sowie auch an Milch, Fleisch und Margarine erprobt. Bei der Milch dampft man zu diesem Zwecke mit Soda ein, verascht, nimmt die Asche mit H_2O auf, macht das Filtrat mit HCl sauer, beseitigt H_3PO_4 mit $FeCl_3$, letzteres wieder mit NaOH und perforiert dann nach dem Ansäuern mit HCl mit Äther. Ähnlich verfährt man bei der Prüfung der Borsäure im Hackefleisch. Bei der Margarine kann man die Borsäure entweder durch Ausschütteln mit warmem H_2O im Scheidetrichter oder durch Ausschmelzen, Absetzenlassen, Abkühlen und Abgießen der wässerigen Lsg. entziehen. In einer Margarine fand Vf. 0,151 Proc. Borax. *Tr.*

W. Herz. Über die gleichzeitige titrimetrische Bestimmung von Borsäure und starken Säuren [4]). — Vf. versuchte starke Säuren und Borsäure nebeneinander in der Weise zu titrieren, daß durch Zusatz von Lauge zu dem Säuregemisch zuerst der Neutralisationspunkt der starken Säure erkannt wurde und darauf nach Zusatz von Mannit die Neutralisation der Borsäure ausgeführt wurde. Als Indikator für die starke Säure diente Nitrophenol. Nach Zugabe desselben wurde die starke Säure durch Lauge bis zur Gelbfärbung titriert. Dann fügt man Mannit und Phenolphtaleïn hinzu, erwärmt und läßt solange Lauge zufließen, bis die Lsg. rot erscheint. Die zweite Laugenmenge entspricht der Borsäure. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 205—206. — [2]) Pharm. Zeitg. **48**, 150—151. — [3]) Zeitschr. Nahrungs- u. Genußm. **5**, 1049—1053. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 353—354.

Charles E. Cassal und Henry Gerrans. Ein colorimetrischer Prozeß zur Bestimmung der Borsäure [1]). — Vff. haben das Verhalten der Borsäure gegen Curcuma in Oxalsäurelsg. benutzt und darauf ein Verfahren zum Nachweis der Borsäure in Nahrungsstoffen begründet. Bei Milch werden 15 g mit einer gesättigten $Ba(OH)_2$-Lsg. in einer Platinschale bis zur alkal. Rk. versetzt und das Ganze in einem Paraffinbade bei etwa 105° eingetrocknet. Den Rückstand macht man hierauf mit HCl sauer und zieht ihn mit kleinen Mengen heißen Wassers aus. Die Extrakte filtriert man in eine 100 ccm-Flasche. Das Filter samt Inhalt bringt man in eine Pt-Schale, macht mit $Ba(OH)_2$ alkalisch, erhitzt mit Bunsenbrenner, bis die Kohle verschwunden ist, löst die Asche in 25 %iger HCl, bringt Lsg. und Waschwässer in obige Flasche und füllt bis zu 100 ccm auf. 10 bis 15 g gereinigter Sand werden dann mit 10 ccm der obigen Lsg. der Milchasche gemischt, mit $Ba(OH)_2$ alkalisch gemacht, und bei 105° eingetrocknet. Wenn die Mischung trocken ist, fügt man 25 %ige HCl und 2 ccm einer ges. Oxalsäurelsg. hinzu, sowie 2 ccm einer alkohol. Lsg. von Curcumin (1 g pro Liter) und dampft in der Schale zur Trockne ein, indem man mit einer geeigneten Vorrichtung die Luft wegsaugt. Es wird dann nochmals 1 ccm Curcuminlsg. zugefügt und ebenso zur Trockne verdampft. Den Farbstoff entzieht man mit Alkohol. Die alkoholische Lsg. wird dann mit Spiritus verdünnt, bis ihre Färbung mit derjenigen einer Normallsg. übereinstimmt. Da Borsäure beim Verdampfen sehr leicht flüchtig ist, so bedeckt man die Schale mit einem Trichter, der mit einem mit $Ba(OH)_2$ beschickten App. verbunden ist und saugt beim Abdampfen die Luft durch diesen App. Das $Ba(OH)_2$ wird dann analog wie oben behandelt. *Tr.*

A. Hebebrand. Über Menge und Bestimmung der Borsäure in Vegetabilien [2]). — Vf., der bei der Prüfung auf Borsäure in Fruchtsäften dieselben anfangs unter Zusatz von NaOH neutralisierte, um beim Eindampfen und Glühen Verluste zu vermeiden, hat die NaOH sowie auch das NaCl als borsäurehaltig erkannt. Er bediente sich deshalb des von Wackenroder zum Veraschen von organ. Substanzen vorgeschlagenen Natriumacetats. Da auch, wie weitere Versuche ergaben, die Ggw. von Fe die colorimetrische Borsäurebestimmung beeinflußt, so muß das Fe vorher beseitigt werden, indem der salzsaure Auszug der Asche mit wenig reiner NaOH behandelt wird. Zur colorimetrischen Bestimmung bediente sich Vf. einer 0,1 %igen Curcuminlsg. In 1 l Kirschsaft fand Vf. 4 mg, in 1 l Stachelbeersaft 10 mg, in 1 l Apfelsinensaft 4 mg und in 1 l Citronensaft 6 mg Borsäure, Mengen, die relativ gering sind gegenüber solchen Mengen, die zur Konservierung genommen werden. *Tr.*

C. H. Burgeß und A. Holt jun. Das Verhalten von Metalloxyden gegen geschmolzenes Borsäureanhydrid [3]). — Nicht alle Metalloxyde werden vom geschm. B_2O_3 gelöst. Li, Na, K, Cs, Rb als Carbonate lösen sich in B_2O_3 in allen Verhältnissen und liefern klare Gläser. Tl verhält sich ebenso. Bei einer sehr großen Alkalimenge werden die Gläser jedoch opak. Ca-, Sr-, Ba-, Zn-, Cd-, Mg-, Mn-, Pb- und

[1]) Chem. News 87, 27. — [2]) Zeitschr. Nahrungs- u. Genußm. 5, 1044—1049. — [3]) Chem. News 88, 269.

Bi-Oxyde sind in kleinen Mengen unlöslich, vermehrt man jedoch den Betrag, so lösen sie sich zu klaren Gläsern, bei weiterem Zufügen von Oxyd wird die Masse dann opak, ausgenommen Pb und Bi, welche blaßgelbe, sehr schmelzbare Gläser liefern. Hg O scheint löslich zu sein, ebenso in geringem Maße scheinen sich die Oxyde von Sb und As zu lösen. Ganz unlöslich sind die Oxyde von Al, Be, Zr, Sn, Cl, Th, Nb und Si. Die Oxyde, welche die Boraxperle färben, namentlich diejenigen von Cr, Cu, Mo, Ur, Fe, Ni und Co sind im geschmolzenen Anhydrid unlöslich, Manganoxyd macht in dieser Beziehung eine Ausnahme. Die letzte Reihe von Oxyden kann indessen in B_2O_3 gelöst werden, das Li, K, Cs, Rb, Tl enthält, und die klaren Gläser, die man mit großen Mengen von gefärbten Oxyden erhält, waren ähnlich den Boraxperlen, obgleich die Färbungen zuweilen verändert wurden. *Tr.*

R. Abegg und W. Herz. Borsäure, Fluorkalium und Flußsäure [1]). — Durch Schütteln von Borsäurelsg. mit Amylalkohol wird eine Verteilung der freien Borsäure herbeigeführt, wobei deren Konzentration in der wäss. Schicht 3,35 mal so groß wird als in der amylalkoholischen. Es ließ sich nun feststellen, wieviel Borsäure gebunden wird, wenn man Fluorkalium zur Borsäurelsg. gibt. Das Verteilungsverhältnis der *freien* Borsäure zwischen beiden Schichten muß dasselbe bleiben. Tatsächlich ergab sich, daß durch Zusatz von KF ein Teil der Borsäure gebunden wird. Das Massenwirkungsgesetz konnte aber wegen der Kompliziertheit der Vorgänge nicht zur Ermittelung der Formel der entstandenen Verb. benutzt werden. Es stellte sich bei Benutzung anderer chemischer und physikalischer Methoden — Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung, Titrierung u. s. w. — heraus, daß neben den momentanen Umsetzungen zwischen Borsäure und H_2F_2 oder KF auch noch solche erfolgen, die allmählich ablaufen. Das Salz KBF_4 bildete sich in keinem Falle. Die Reaktionsgeschwindigkeit gab auch keinen sicheren Aufschluß über die Art der chemischen Rk. *Bdl.*

Friedrich Auerbach. Über komplexe Verbindungen der Borsäure. — Vgl. diesen JB., S. 248. *Bdl.*

D. W. Horn und Elisabeth M. van Wagener. Die Löslichkeitskurve von Natriumtetraborat [2]). — Es gibt bekanntlich ein Dekahydrat, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ (monoklin), sowie ein Pentahydrat, $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ (oktaëdrisch). Aus gewissen Bestimmungen war anzunehmen, daß bei 60° die Umwandlung des Dekahydrats in Pentahydrat vollkommen sei. Da nun die Löslichkeitskurve, die von Poggiale [3]) ermittelt worden ist, bei diesem Punkte keine Unregelmäßigkeiten aufweist, haben Vff. neue Bestimmungen ausgeführt und diese mit denjenigen des genannten Forschers verglichen. · Sie haben zu diesem Zwecke das Natriumtetraborat in gewogenen Mengen gesättigter Lsgg. durch Titration (nach dem Verdünnen) mit Normalsäure unter Anwendung von Methylorange bestimmt. Es zeigte sich, daß die zwischen 60 und 65° erhaltenen Werte sich verschieden erwiesen, was die Löslichkeitszunahme angeht, von den bei anderen Tempp. erhaltenen Werten. Von 62 nach 65° tritt keine Vermehrung ein und von 60 bis 62° ist

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 35, 129—147. — [2]) Amer. Chem. J. 30, 344—350. — [3]) Compt. rend. 108, 177.

die Vermehrung der Löslichkeit viel geringer, als z. B. zwischen 54 und 57°. Bei 60° ist der Unterschied ein beträchtlicher, je nachdem man ursprünglich von einer ungesättigten oder übersättigten Lsg. ausging. Die Veränderung der Löslichkeit, welche von Vff. auch graphisch zur Anschauung gebracht worden ist, führen Vff. auf die Umwandlung der Hydrate zurück. Bei 61° ist das Pentahydrat beständig. Für das von Biechi angenommene Hexahydrat sprechen weder der Befund der Kurve noch die Messungen von Lescoeur. *Tr.*

H. S. Shelton. Über den Molekularzustand des Borax in Lösung [1]). — Zur Entscheidung der Frage, welche Stoffe in einer Lsg. von Borax enthalten sind, wurde zunächst die Leitfähigkeit von Natronlauge bei steigenden Zusätzen von H_3BO_3 bestimmt, wobei sich zeigte, daß das Leitvermögen *schnell* ansteigt, bis das Verhältnis $NaOH : H_3BO_3 = 1$ ist, und dann langsamer zunimmt. Das schnelle Ansteigen entspricht der Bildung von Metaborat ($NaBO_2$ oder NaH_2BO_3), also einer Neutralisation. Titrationsversuche in Gegenwart von Glycerin ergaben gleichfalls, daß in der Boraxlsg. neben Metaborat freie Borsäure vorhanden ist; es kann aber nicht entschieden werden, ob dem Metaborat die Formel $NaBO_2$ oder NaH_2BO_3 zukommt. *Kpl.*

K. Friedrich. Silber in calciniertem Borax des Handels [2]). — In verschiedenen Proben von calc. Borax, die von der Firma Dietz und Richter, Leipzig, bezogen waren, hat Vf. metallisches Ag, und zwar 3 bis 6,2 g pro Tonne, nachgewiesen. Da andere Proben derselben sowie von anderen Bezugsquellen, und auch Borkalk von Ascotan und Arequipa wie Pandermit aus Kleinasien nicht silberhaltig waren, so kann das gefundene Ag nicht vom Rohmaterial herrühren, sondern muß als eine zufällige Verunreinigung angesehen werden. *Tr.*

Alfred Stock und Martin Blix. Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Borsulfid [3]). — Vff. sind der Ansicht, daß zwischen den genannten Stoffen ähnliche Reaktionen vor sich gehen, wie zwischen P_2S_5 und NH_3. Sie halten es daher für ausgeschlossen, daß der früher von ihnen dargestellte Körper, $B_2S_3 . 6 NH_3$, ein einfaches Gemenge darstellt. Zu der Angabe von Joannis, daß Bromid bei 440° ein Imid bilde, bemerken sie, daß das von ihnen dargestellte Boramid schon bei 125° Ammoniak abzuspalten beginne. *Tr.*

Aluminium.

Henry G. Smith. Aluminium, das anorganische Hauptelement in einem Protoceabaum und das Vorkommen von Aluminiumsuccinat in Bäumen dieser Spezies [4]). — Nach Vf. braucht die blühende Pflanze, Orites excelsa, eine der Seideneichen Australiens, das Al in großen Mengen zu ihrem Aufbau und unterscheidet sich in dieser Hinsicht von allen anderen Phanerogamen. Es ist diese Pflanze ein großer Baum, der einen Durchmesser von drei Fuß erreicht. Im Zentrum eines solchen großen Baumes fand sich eine starke Ablagerung von basischem Alu-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 494—498. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **62**, 399—400; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 747. — [3]) Ber. **36**, 319—320. — [4]) Chem. News **88**, 135—136.

miniumsuccinat, $Al_2(C_4H_4O_4)_3Al_2O_3$. Die Asche dieses Holzes, weit entfernt von der Ablagerung, enthielt 79,61 Proz. Al, eine viel größere Menge, als man sie in Kryptogamen, bei denen man bisher allein Al vermutete, vorfindet. In drei anderen Proben von Bäumen, die aus Neu Süd-Wales stammten, enthielt die Asche 36 bis 43 Proz. Al. Der größte Teil des Al findet sich in der Asche als Kaliumaluminat. Da K_2CO_3 in der Asche nicht vorkommt, so ist anzunehmen, daß das Aluminat als solches ursprünglich in dem Baum enthalten war. Die Asche einer Probe von Mullimbimby enthielt Co mit 3 Proz. Mn. Freie normale Buttersäure fand sich in der Succinatablagerung. *Tr.*

F. Winteler. Die Aluminiumindustrie. XI und 108 Seiten. Mit 41 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1903. Preis 6 Mk. — Das tiefe Geheimnis, mit welchem die elektrochemischen und elektrometallurgischen Werke ihre Arbeitsweise umgeben, wird erst in der letzten Zeit etwas durchbrochen. Auch das vorliegende Werk ist ein Zeichen für die im Interesse des Unterrichts sehr erfreuliche Lüftung dieses Schleiers. Es bringt eine Reihe von anscheinend zuverlässigen Angaben über die Herstellung der Rohmaterialien (Tonerde, künstlicher Kryolith, Elektrodenkohle) und über die Elektrolyse selbst, die augenscheinlich der Praxis entnommen sind und deren Richtigkeit durch das bestätigt wird, was von anderen Seiten in die Öffentlichkeit dringt. Auch über die Verarbeitung und Verwendung des Aluminiums bringt das Buch Neues und Zuverlässiges. Es ist für jeden, der sich mit technischer Elektrochemie und Elektrometallurgie beschäftigt, unentbehrlich. *Bdl.*

Gustave Gin. Elektrometallurgie des Aluminiums [1]. — Vf. bespricht zunächst die Wahl der Elektrolyte. In der Lsg. eines geschmolzenen Salzes können die Aluminiumverbb. mit den ein- oder zweiwertigen Metalloiden elektrolysiert werden. Für ein solches elektrolytisches Bad ist ein hoher Schmelzpunkt nötig, ferner muß der Elektrolyt eine angemessene Flüssigkeit und eine niedrigere Dichte als das geschmolzene Al haben. Ferner soll seine Dampftension sehr gering und der elektrische Widerstand so niedrig wie möglich sein. Vf. bespricht dann die Elektrolyse von Al_2O_3 und Al_2S_3 und berechnet die für diese Prozesse nötige Energie. Die Maximaldifferenz zwischen den versch. Elektrolyten ist wahrscheinlich etwa 5 K. W. H. Bei dem gegenwärtigen Preise der durch große Wasserfälle gelieferten Energie ist dieser Unterschied für 1 kg Al nur ein geringer. Die Kosten des Al hängen viel mehr von den Kosten des Elektrolyten, als von der größeren oder geringeren Zersetzlichkeit derselben ab. Das ökonomische Problem ist deshalb mehr chemischer, denn elektrochemischer Art. Beim Elektrolysieren einer Mischung von künstlichem Kryolith und Al_2S_3 beobachtete Vf., als er die Operation vor ihrer Vollendung unterbrach, ein kristallinisches, hell zinnoberrotes *Aluminiumsulfid.* *Tr.*

Walter Rübel. Verfahren zur Darstellung von Aluminium. [D. R.-P. Nr. 140231] [2]. — Ein möglichst reiner, d. h. nach Möglichkeit aus Aluminiumsilikat bestehender Ton wird zunächst bei etwa 1800°

[1]) Chem. News 88, 62—63; Zeitschr. Elektrochem. 9, 642. — [2]) Patentbl. 24, 640.

geglüht, sodann gemahlen und mit käuflichem Calciumphosphat, Schwefelsäure und Petroleum zu einem Brei verarbeitet. Der Brei wird in Tiegel gefüllt und diese unter möglichster Verhinderung des Luftzutritts (z. B. in Kohlenstaub verpackt) bei etwa 1200 bis 1600° geglüht. Nach dem Erkalten besteht der Tiegelinhalt aus zwei Schichten, einer oberen, meist pulverigen Schlackenschicht und einem unteren Metallregulus aus Al, das unter Umständen mehr oder weniger durch P und Si (aus der Tiegelwandung) verunreinigt ist und in bekannter Weise von diesen Verunreinigungen befreit werden kann. — Nach einem Zusatzpatent [1]) wird durch Zusatz eines mehr oder minder großen Überschusses von Kalk eine Verunreinigung des Aluminiums durch Phosphorsäure und Silicium vermieden. *Op.*

Walter Rübel. Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums. [D. R.-P. Nr. 137003] [2]). — Durch einen Phosphorzusatz bis zur Sättigungsgrenze, d. h. bis 15 Proz., erlangt das Aluminium die Eigenschaften, daß es lötbar und äußerst säurebeständig ist, sowie einen silberweißen Hochglanz annimmt, der trotz steter Berührung mit Feuchtigkeit erhalten bleibt. Das spez. Gew. wird durch den Zusatz nicht erhöht, wie dies bei den Legierungen von Nickel und Kupfer der Fall ist. *Op.*

Armin Fischer. Die Elektroplattierung von Aluminium [3]). — Vf. teilt aus seiner Praxis Erfahrungen mit, wie man am besten Al mit anderen Metallüberzügen versieht. Um einem unscheinbar gewordenen Al seine ursprüngliche Farbe wiederzugeben, läßt man dasselbe etwa 15 Sek. in einer heißen, 10%igen, mit NaCl gesättigten Natronlauge liegen, wäscht, scheuert mit Bimsstein, taucht wieder 20 Sek. ein, behandelt mit einer Neusilberkratzbürste und trocknet dann. Es werden dann die Rezepte für das Verkupfern, Versilbern, Vernickeln, Verzinnen und Verzinken angegeben. Die Vergoldung, Vermessingung von Al und das Überziehen mit As geschehen auf einer Grundlage von Cu, Ni oder Ag. Viele Magnaliumsorten lassen sich nach den gleichen, vom Vf. näher beschriebenen Verfahren elektroplattieren. *Tr.*

C. Zenghelis. Chemische Reaktionen bei extrem hohen Temperaturen [4]). — Durch Verbrennen von Al-Pulver im stark erhitzten hessischen Tiegel unter Einleitung von O wurden diese hohen Temperaturen erzielt, die der Temp. des elektrischen Lichtbogens gleichkommen. Unter diesen Bedingungen schmelzen und verdampfen Pt, CaO und MgO, wobei letztere beiden Stoffe zum großen Teil in Aluminat übergehen. Der Tiegel schmolz hierbei durch, O wird größtenteils in Ozon umgewandelt. Verbrennt man Al mit 15 Proz. Graphit oder Ruß, so bildet sich Aluminiumcarbid. Wird N zugeleitet, so entsteht aus N und Al das entsprechende Nitrid. Im CO_2- und CO-Strome verbrennt Al zu Al_2O_3 und Aluminiumcarbid, in NO und N_2O entsteht Nitrid neben Al_2O_3. Luft, die aus der Nähe des brennenden Aluminiums abgesaugt wird, bläut Jodkaliumstärkelsg. *Tr.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 141105; Patentbl. **24**, 861. — [2]) Patentbl. **24**, 9. — [3]) Chemikerzeit. **27**, 987—988. — [4]) Elektrochem. Zeitschr. **10**, 109; Zeitschr. physik. Chem. **46**, 287—292.

Rudolf Woy. Über die Löslichkeit des Aluminiums in Salpetersäure[1]). — Da Aluminiumplatten, die in einer Kunstdruckanstalt anstatt lithographischer Steine Verwendung fanden, beim Einlegen in Salpetersäure stark korrodiert wurden, so hat Vf., da entspr. Literaturangaben keine Veränderung des Al durch HNO_3 annehmen ließen, die Einw. der HNO_3 auf Al eingehender untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß Al, wie es für technische Zwecke zur Verwendung kommt, in HNO_3 in bemerkenswertem Grade löslich ist. Bei Zimmertemp. entspricht die Löslichkeit annähernd der Konz. der HNO_3 und der Länge der Einw. Der entw. H reduziert die HNO_3 zu NH_3. Beim Erwärmen ist die Löslichkeit eine viel größere. Wie sich chem. reines Al gegen HNO_3 verhält, hat Vf. noch nicht geprüft. *Tr.*

E. Baud. Die Industrie und Analyse des Bauxits[2]). — Die Arbeit enthält zunächst statistische Angaben über die Gewinnung und den Verbrauch des Bauxits auf dem Weltmarkte. Französischer roter Bauxit wird mit über 60 Proz. Al_2O_3 und unter 3 Proz. SiO_2 in Trockensubstanz bei 100°, sog. weißer Bauxit von unter 3 Proz. Sesquioxyden und über 60 Proz. Al_2O_3 in den Handel gebracht. In der getrockneten Substanz bestimmt man H_2O, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 und TiO_2. Der in verd. H_2SO_4 (1 : 1) unlösliche Teil wird als SiO_2 angesehen; im Filtrat bestimmt man Fe mit $KMnO_4$, fällt $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ und berechnet Al_2O_3 aus der Differenz. Ohne Berücksichtigung von TiO_2 wird eine solche Analyse ausgeführt. Vf. hält daher eine Verbesserung für nötig. Er löst deshalb 2 g Substanz in H_2SO_4, ohne aber zum Sieden zu erhitzen, da sonst TiO_2 teilweise unlöslich werden kann, filtriert, verglüht das Filter, schmilzt den Filterrückstand mit 1 bis 2 g $KHSO_4$, löst in H_2O und gibt die filtrierte Lsg. zu der Hauptflüssigkeit hinzu. Die SiO_2 ist so rein. Im Filtrat wird TiO_2 mittels H_2O_2 colorimetrisch bestimmt. Man färbt zu diesem Zwecke eine schwefelsaure Lsg. von bekanntem TiO_2-Gehalte mit Ferrisulfat und vergleicht 20 ccm der Lsg. nach Zusatz von H_2O_2 mit der zu prüfenden Lsg. Es läßt sich auch eine haltbare Farbenskala mit Orange Nr. 3 herstellen und damit die Fl. vergleichen. Man kann auch die mit Soda neutralisierte Lsg. in der Siedehitze mit $Na_2S_2O_3$ fällen, erhitzt zum Kochen, bis SO_2 entsteht, löst den die gesamte TiO_2 enthaltenden Niederschlag in H_2SO_4, reduziert nach dem Filtrieren mit Zn und titriert Ti mit $KMnO_4$, wodurch TiO_2 in TiO_3 übergeht. Führt man dasselbe mit der ursprünglichen Fl. aus, so erhält man beim Titrieren mit $KMnO_4$ die Menge von Fe + Ti. Hiervon zieht man den vorher bestimmten Ti-Gehalt ab. Es werden dann in 200 ccm $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$ mittels NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl gefällt, der Niederschlag wird in HCl gelöst, wiederholt gefällt und man zieht schließlich die vorher festgestellte Menge $Fe_2O_3 + TiO_2$ von dem Glührückstande ab. *Tr.*

Charles Martin Hall. Verfahren zur Gewinnung reiner Tonerde aus Bauxit und ähnlichem Material auf nassem Wege. [D. R.-P. Nr. 138214][3]). — Bei den üblichen nassen Verfahren zur Herstellung von Tonerde aus tonerdehaltigem Material mittels Ätznatronlauge wird

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. **9**, 158—161. — [2]) Rev. générale de Chim. pure et appl. **6**, 368—371; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 966—967. — [3]) Patentbl. **24**, 527.

die Ausbeute dadurch wesentlich beschränkt, daß die Lauge sehr leicht Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und dadurch ihre lösende Kraft vermindert wird. Ebenso wird die lösende Kraft der Lauge durch die aus dem zu zersetzenden Material in Lösung gehende Kieselsäure herabgesetzt, die dann später noch bei der Zersetzung der gebildeten Natriumaluminatlsg. mit der Tonerde ausfällt und sie verunreinigt. Nach vorliegender Erfindung werden diese Übelstände dadurch vermieden, daß man den alkalischen Extraktionsmitteln gebrannten Kalk zusetzt. Derselbe verbindet sich mit der in Lsg. befindlichen Kohlensäure und Kieselsäure, so daß die Lauge stets kaustisch erhalten bleibt. Der entstandene Niederschlag von kohlensaurem und kieselsaurem Kalk bewirkt ferner eine bessere Filtration des bei der Einwirkung des Extraktionsmittels auf das Material verbleibenden ungelösten Rückstandes. Durch diesen Zusatz werden ferner noch andere Verunreinigungen, wie besonders lösliche Phosphate, entfernt. *Op.*

Charles Martin Hall. Verfahren zur Reinigung von Bauxit und anderen unreinen Aluminiumoxyden. [D. R.-P. Nr. 143 901] [1]). — Bei dem Verfahren zur Reinigung tonerdehaltiger Stoffe im elektrischen Ofen bei Gegenwart von Reduktionsmitteln wird das Material vor dem Schmelzen einer Vorbehandlung im elektrischen Ofen unterworfen, indem die Masse nach der Abkühlung aus dem Ofen genommen, zerkleinert und dann erst der eigentlichen Schmelze unterworfen wird, wobei das später zu schmelzende Material, zur besseren Ausnutzung der Wärme, in einem die Schmelzzone umgebenden Raume sich befindet. Durch die Vorschmelzung wird erreicht, daß bei der eigentlichen Schmelze nicht das Auftreten großer Gasmengen und das Herausschleudern der Charge zu befürchten ist. *Op.*

Carl Renz. Über die Löslichkeit der Hydroxyde des Aluminiums, Berylliums und Indiums in Ammoniak und Aminbasen [2]). — Vf. erwähnt einer ammoniaklöslichen Modifikation des $Al(OH)_3$, die sehr labil ist und schon beim Filtrieren und Auswaschen in die unlösliche Modifikation übergeht, so daß, wenn man aus Aluminaten mit NH_4Cl das $Al(OH)_3$ ausfällt, dieses unter Umständen durch einen großen NH_3-Überschuß fast ganz wieder in Lsg. gehen kann, während nach dem Filtrieren und Auswaschen nur noch ein geringer Teil von NH_3 gelöst wird. Vf. beschreibt dann, wie man durch Umsetzung einer ammoniakal. Baryumaluminatlsg. mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. eine Lsg. von $Al(OH)_3$ in NH_3 erhalten kann. In Aminen der Fettreihe ist $Al(OH)_3$ leicht löslich, selbst bei Ggw. der Chlorhydrate der Basen. Aus einer CH_3NH_2-Lsg. kann $Al(OH)_3$ weder durch NH_3, noch NH_4Cl, noch Säure abgeschieden werden. Berylliumhydroxyd ist in NH_3, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $(CH_3)_2NH$ und $(C_2H_5)_2NH$ unlöslich. Mit $C_2H_5NH_2$ läßt sich daher Berylliumoxyd von Aluminiumoxyd quantitativ trennen. Die Löslichkeit des Indiumhydroxyds in Aminbasen ist von der des Al verschieden und nähert sich der des Fe. *Tr.*

Em. Dufau. Manganaluminat [3]). — Ebelmen [4]) hat durch Erhitzen einer Mischung von Borsäureanhydrid mit den Oxyden von Al

[1]) Patentbl. **24**, 1377. — [2]) Ber. **36**, 2751—2755. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] **17**, 20—22. — [4]) Ann. chim. phys. [3] **22**, 225.

und Mn im Porzellanofen braune Blättchen erhalten, denen er die Formel Al_2O_3MnO zuschreibt. Vf. hat diese bisher noch nicht näher untersuchte Substanz im elektrischen Ofen bereitet, indem er drei Minuten in einem Kohlentiegel eine innige Mischung von 100 Tl. Al_2O_3 und 230 Tln. Manganoxyd mit einem Strom von 1 Amp. und 60 Volt erhitzte und das Reaktionsprodukt, welches eine schwarzbraune Masse darstellte, nach dem Zerkleinern wiederholt mit heißer HCl behandelte. Das hierbei zurückbleibende kristallinische Pulver ist noch mit Graphit verunreinigt und läßt sich durch die versch. Dichte der beiden Körper mittels Methylenjodid vom Graphit befreien. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines *Manganaluminates* von der Formel Al_2O_4Mn. Es bildet hellgelbe, cubische Kristalle, $D_{20} = 4{,}12$; es ist härter als Quarz. An der Luft erhitzt, oxydiert es sich sehr leicht, bei Dunkelrotglut färbt es sich allmählich dunkelbraun. Diese Oxydation ist jedoch nur eine oberflächliche, die ursprüngliche Färbung läßt sich durch Behandlung mit HCl wieder erreichen. Schwefel ist ohne Wirkung auf das Aluminat. Fluor greift es bei Rotglut unter Entflammung an, Br und J sind beim Smp. des Glases ohne bemerkbare Rk. Es ist unlöslich in HCl, von HNO_3 und HF wird es nur langsam, von H_2SO_4 hingegen sehr leicht angegriffen. Chlorate, Nitrate und besonders Alkalioxyde bzw. Carbonate zersetzen es sehr leicht. Das von Ebelmen beschriebene Produkt war ein oberflächlich oxydiertes Aluminat. *Tr.*

Otto Schmatolla. Die Sulfate des Aluminiums [1]). — Bekanntlich erhält man bei Einwirkung von Ätzalkalien, Alkalicarbonaten oder NH_3 nie vollkommen schwefelsäurefreies Hydroxyd. Eine mäßig verd. Aluminiumsulfatlsg. gibt in der Kälte mit $CaCO_3$ neben Gips ein wasserhaltiges Sulfat, $Al_2O_3 . (SO_3)$; unter gleichen Bedingungen erzeugt überschüssiges NH_3 ein Hydroxyd, das auf 1 Al_2 $^1/_{12}(SO_3)$ enthält. In der Siedehitze liefert Ammoniak ein Hydroxyd, das auf 1 Mol. Al_2O_3 etwa $^1/_{24}\,SO_3$ aufweist. Gießt man eine stark verd. Aluminiumsulfatlsg. in übersch. NH_3, so zeigt das Hydroxyd noch einen Gehalt von $^1/_{48}$ Mol. SO_3. Läßt man auf den letztgenannten Körper, nachdem er von Ammoniumsulfat vollkommen befreit, nochmals verd. NH_3 einwirken, so entsteht reines, schwefelsäurefreies Hydroxyd; das Ammonsulfat ist mithin das Hindernis für die völlige Zersetzung des Sulfates. Durch Ätzalkalien erhält man mit Aluminiumsulfat ein Hydroxyd mit $^1/_6(SO_3)$, wenn man in der Kälte und mit $^1/_{24}(SO_3)$, wenn man in der Siedehitze operiert. Weitere Versuche des Vf. bestätigten auch die unvollkommene Umsetzung des Aluminiumsulfates durch Calciumacetat. Diese Erscheinungen führen den Vf. zu der Annahme, daß die H_2SO_4 nicht mit einer einheitlichen Affinität an das Aluminiumoxyd angekettet ist, sondern in entsprechenden Verdichtungsstufen. Zur Austreibung der H_2SO_4 durch Hitze werden immer höhere Hitzegrade nötig und selbst bei stärkster Weißglut bleibt noch ein Rest, $^1/_{12}$ oder $^1/_{24}$. Es wird dann noch die Einwirkung von Bleiessig auf die mit Calciumacetat versetzte Lsg. der basisch essigsauren Lsg. des basischen Sulfates $Al_2O_3(SO_3)_{1/12}$ besprochen und einer neuartigen, verdichteten Form des Aluminiumsulfates, $Al_2O_3(SO_3)_3(H_2O)_6$, Erwähnung getan. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 202—205.

E. Baud. Über eine Verbindung von Aluminiumsulfat mit Schwefelsäure[1]. — Greift man Bauxit mit verd. H_2SO_4 (1 : 1) an, so beobachtet man nach einer gewissen Zeit des Erwärmens, daß ein Kristallmagma sich absetzt. Auf diese Erscheinung ist schon von Persoz, sowie St. Claire-Deville hingewiesen worden. Man beobachtet sie auch, wenn man anstatt Bauxit reines $Al(OH)_3$ verwendet oder hydr. Aluminiumsulfat mit 75%iger H_2SO_4 erhitzt. Beim Bauxit tritt diese Erscheinung erst ein, wenn die Säure bis zu einem gewissen Grade konzentriert ist. Das abgesaugte und vor Feuchtigkeit geschütze, kristallinische Produkt wäscht man mit Aceton und schließlich mit wasserfreiem Äther. Man erhält so ein weißes Kristallpulver von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 4SO_3 + 4H_2O$. In kaltem H_2O löst sich dieser Körper langsam. Die Bildung dieser Verb. beruht auf einer teilweisen Entwässerung von $Al_2(SO_4)_3 + 16H_2O$, einer Verb. mit H_2SO_4 und einer mol. Veränderung. *Tr.*

Harry F. Keller. Notiz über das Vorkommen von Alaun als Auswitterung auf Ziegeln[2]. — Bei weißen Ziegeln, die ihre Farbe infolge der Bildung und nachträglichen Oxydation von $FeSO_4$ verändert hatten, erschien, als diese bei der Untersuchung mit H_2SO_4 behandelt und dann mit H_2O gewaschen wurden, nach dem Trocknen eine weiße Ausscheidung auf der Oberfläche. Die Ausscheidung bestand zum größten Teile aus Alaun. Die Analyse zeigte, daß der wasserlösliche, oktaëdrisch kristallisierende Teil nahezu aus reinem Kaliumalaun bestand. *Tr.*

Gustave Dumont. Verfahren zur Darstellung von kristallisiertem, nicht auswitterndem Alaun. [D. R.-P. Nr. 141 670][3]. — *Neutrale* Lsgg. von Natriumsulfat und Aluminiumsulfat werden bis auf ungefähr 40 bis 43° Bé konzentriert und die erhaltene Lsg. wird in Kristallisiergefäßen abgekühlt, in welchen sie durch das Abkühlen zuerst eine amorphe Masse bildet, die sich in einigen Tagen in nicht auswitternde Kristalle umwandelt. *Op.*

Fred. W. Morse. Die Wirkung von Feuchtigkeit auf die Nutzbarkeit von entwässertem Aluminiumphosphat[4]. — Um die in dem aus Westindien kommenden natürlichen Aluminiumphosphat enthaltene P_2O_5 zum Düngen wirksam zu machen, wird das Mineral nach einem besonderen Patente von Stephen L. Goodale verarbeitet. Um nun ein Phosphat zu gewinnen, das möglichst viel citratlösliche P_2O_5 aufweist, ist gute Entwässerung des Materials nötig, wozu eine Temp. von 275 bis 330° eingehalten werden soll. Nach Goodale soll die größere oder geringere Citratlöslichkeit von einem bestimmten kritischen Punkte beim Erhitzen abhängig sein, der erreicht, aber nicht überschritten werden muß. Auch zeige solches entwässertes Material beim Stehen einen Rückgang an löslicher P_2O_5, weshalb man annehmen müßte, daß das entwässerte Produkt unter H_2O-Aufnahme zum Teil wieder unlöslich wird. Vf. hat nun diese beiden Punkte aufzuklären versucht und das Mineral bei versch. Tempp. entwässert. Es ergab sich, daß bei 325° noch keine vollständige Entwässerung eingetreten war. Um einen mög-

---

[1]) Compt. rend. **137**, 492—494. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 214—215. — [3]) Patentbl. **24**, 911. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 280—288.

lichst großen Nutzen aus dem Material für Düngezwecke ziehen zu können, ist nach Vf. nötig, praktisch alles H_2O zu entfernen, ein Erhitzen über 325°, selbst bis 560° verschlechtert die Citratlöslichkeit durchaus nicht. Bei der Temp. des geschmolzenen Na_2CO_3 tritt allerdings eine Abnahme ein, die beim verlängerten Erhitzen sich erhöht. Ein Material, das bei der Temp. des geschmolz. Borax entwässert ist, zeigt gute Löslichkeit und ist weniger fähig, wieder H_2O aufzunehmen, als solches Material, das bei niederer Temp. entwässert war. Ob ein solches Produkt auch für die Pflanzen nützlicher sei, wurde nicht festgestellt. *Tr.*

Allerton S. Cushman. Über die Ursache des Bindungsvermögens von Gesteinspulvern und die Plastizität von Tonen [1]). — Bei der Prüfung von Gesteinen als Baumaterialien hat Vf. den von Page beschriebenen Weg zur Bestimmung des Bindevermögens gewählt und bei seiner Untersuchung die verschiedenen möglichen Ursachen für eine solche Bindekraft berücksichtigt. Er kommt auf Grund seiner Experimente zu dem Schluß, daß die Bindekraft von Gesteinspulver eine der Plastizität der Tone ähnliche Eigenschaft ist. Alle Gesteinspulver, die eine solche Bindekraft zeigen, besitzen das besondere Verhalten zu Wasser, wie Substanzen, die eine amorphe colloide Struktur aufweisen, d. h. sie können Wasser abgeben und aufnehmen, bis bei fortgesetztem höheren Erhitzen die Struktur zerstört wird. Nicht die gelatinöse Masse, als welche SiO_2 aus verd. Lsgg. erhalten wird, soll mit der plastischen Tonmasse verglichen werden. Nur die Beschaffenheit der Partikelchen macht die Masse zu einem plastischen Gesteinspulver. Kristallinische Partikelchen bewirken keine Plastizität, ausgenommen, daß sie verdünnend wirken, wohl aber die amorphen Bestandteile, welche H_2O aufzunehmen vermögen. Ein Ton ist um so mehr plastisch, je mehr er besondere absorbierende Kraft besitzt. *Tr.*

E. van der Bellen. Über eine neue Methode der Bestimmung der Plastizität der Tone [2]). — Vf. ist derselben Ansicht, wie P. Rohland, welcher die Plastizität hauptsächlich auf die colloidale Struktur der einzelnen Tonteilchen zurückführt. Vf. hat nun, um die Plastizität beurteilen zu könen, 50 g Ton mit $^1/_2$ l 1 %iger Na_2CO_3-Lsg. mittels Schüttelns verteilt und nach eintägigem Stehen unter erneutem Schütteln die Substanz in das Viskosimeter bis zur Marke eingefüllt. Es wurde dann in der üblichen Weise die Viskosität bestimmt. Die Viskosität des hochplastischen Tones wurde zuerst festgestellt, darauf die der anderen Tone auf dieselbe Auslaufzeit eingestellt, so daß nur die Gewichtsmengen sich änderten. Durch die erzielten Resultate konnte die wechselnde Bindekraft zum Ausdruck gebracht werden. Als Viskosimeter wurde dasjenige von Engler benutzt. *Tr.*

Otto Mühlhaeuser. Der Ton von St. Louis [3]). — Von diesem in Nordamerika vorkommenden, industriell verwerteten Tone, der für eine gewisse Klasse von feuerfesten Tonen typisch ist, werden vom Vf. die Eigenschaften und das Verhalten des Tones beschrieben. Weitere Kapitel dieser eingehenden Untersuchung behandeln das Verhalten des

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 451—468. — [2]) Chemikerzeit. 27, 433—434. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 148—159.

Tons im Feuer, ferner die durch Abschlämmen erhaltbaren Tongattungen, sowie das Verhalten des Tons beim Brennen im natürlichen und im gepreßten Zustande. *Tr.*

Otto Mühlhaeuser. Über die Herstellung von Massen aus Ton und deren Verhalten [1]). — Vf. macht einige Mitteilungen über die Herstellung der gebräuchlichsten Massen, die zur Fabrikation feuerfester Steine für metallurgische Öfen und zu Zinkretorten benutzt werden. Von diesen Massen wird das Verhalten beim Trocknen und Brennen besprochen, während die Beschreibung der Fabrikation der Chamotte und Massen nur vorläufig als Unterlage für spätere Betrachtungen kurz skizziert wird. *Tr.*

Otto Mühlhaeuser. Über die Herstellung der Zinkretorten und deren Verhalten im Feuer [2]). — Es wird die Herstellung der zur Reduktion und Destillation des Zn dienenden Retorten, zu welchen hauptsächlich der Ton von St. Louis Verwendung findet, sowie das Verhalten der Retorten im Feuer besprochen. Es handelt sich um das Garbrennen und Verglühen solcher Retorten, um das Verhalten derselben während des Gebrauchs. Die Retorte wird durch den Flugstaub, der aus den Aschenbestandteilen der bituminösen Kohle entsteht, unter Bildung einer Glasur verändert, während im Innern die Zn-Dämpfe die Tonsubstanz vollständig in Zinkaluminat umwandeln und die SiO_2 des Tones in Tridymit übergeht. Es besteht die Retorte schon nach mehrtägiger Benutzung nicht mehr aus Ton, sondern aus Zinkspinell und Tridymit. Im dritten Stadium verändert sich die Retorte namentlich noch durch die Einwanderung von Flußmitteln. Auch Mantelrisse, Mundrisse und Innenrisse erfahren die Retorten im Laufe der Zeit. Zum Schluß bespricht Vf. die Wertung einer Retorte und berichtet über die Arbeitsresultate mit solchen. *Tr.*

Otto Mühlhaeuser. Über Chamottesteine, deren Eigenschaften und Schicksal im Zinkofen [3]). — Zur Herstellung feuerfester Steine dient eine aus 40 Proz. Ton und 60 Proz. Magermittel bestehende Substanz. Solche Steine dienen zum Bau der Mittelwand von Zinkdestillieröfen und müssen außer Feuerfestigkeit eine gewisse Zähigkeit besitzen, dürfen vor allen Dingen aber im Feuer nicht mehr viel schrumpfen. Die Steine müssen daher für die Zinköfen bei Tempp. gebrannt werden, die im Zinkofen selbst nicht erreicht werden. Vf. fand, daß die Temp. der Zinköfen täglich schwankt, aber jahraus, jahrein ziemlich gleich bleibt (1000 bis 1300°). Werden nun die Steine bei Tempp. erhitzt, die 100° höher als die höchsten Tempp. im Zinkofen betragen können, so bekommt man Steine, die allen Anforderungen genügen. Der Stein wird ferner da, wo er der Hitze ausgesetzt ist, verglast, diese Glasur wird bei erhöhter Temp. leicht flüssig und tropft ab. Der Stein wird dann mit der Zeit dünner, ohne sich im Innern zu verändern. *Tr.*

H. Buchartz. Hydraulische Kalke [4]). — Hierunter werden die durch Brennen unter der Sinterungsgrenze aus ton- und magnesia-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 222—225. — [2]) Daselbst, S. 273—282. — [3]) Daselbst, S. 321—323. — [4]) Mitt. Techn. Vers.-A. **20**, 255—310; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 1240.

haltigen Kalksteinen gewonnenen Produkte verstanden. Als den Kalk wasserhärtend machende Bestandteile gelten SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 und MgO. Vf. gibt, da für solche Kalke in Deutschland entsprechende Prüfungsvorschriften fehlen, die Methode an, nach der in der Versuchsanstalt dieselben untersucht werden. Dieselbe umfaßt 1. Ablöschung und Ergiebigkeit, 2. Gewicht, a) spez. Gew., b) Raumgew. des Kalkes in versch. Zuständen (eingelaufen, eingerüttelt und eingefüllt), 3. Glühverlust, 4. Feinheit der Mahlung bzw. Korngröße, 5. Abbindezeit, 6. Raumbeständigkeit und Haftvermögen am Stein, 7. Mörtelergiebigkeit und Verputzfähigkeit, 8. Zug- und Druckfestigkeit, 9. Haftfestigkeit, 10. Frostbeständigkeit, 11. chem. Zus. Diese einzelnen Bestimmungen werden näher beschrieben und sind zum Schluß die Ergebnisse solcher Prüfungen aus den letzten Jahren zusammengestellt. *Tr.*

Eduard Jordis und Erhard H. Kanter. Die geschichtliche Entwickelung der Theorien über die Konstitution von Portlandcement [1]). — Nach Vf. ist die Verwirrung auf dem Gebiete der Cementtheorien weit größer als vor 40 Jahren. Trotzdem die Hilfsmittel schärfer geworden sind, ist man doch nicht zu einer umfassenden, begründeten und brauchbaren Anschauung gelangt. Vff. versuchen daher an der Hand einer historisch kritischen Studie zu zeigen, wo Fehler begangen werden, andrerseits aber auch die Wege aufzuweisen, die sicher und relativ einfach zum Ziele führen können. Es wird dann zunächst darauf hingewiesen, daß der Begriff „Portlandcement“ nicht scharf genug begrenzt ist. Die Kenntnisse über das Brennen der Cemente und der hierdurch erzeugten Verbb. sind sehr gering. Es liegt zwar ein großes experimentelles Material vor, aber eine Deutung, die der wissenschaftlichen Kritik stand zu halten vermöchte, ist unmöglich. Vff. geben den Weg an, der zu diesem Zwecke einzuschlagen ist. Es werden dann die Veränderungen, die durch den Mahl- und Lagerprozeß eintreten, besprochen. Weitere Kapitel behandeln das Anmachen, sowie das Abbinden und Erhärten des Cementmörtels. In einer Nachschrift wird noch einer unterdessen erschienenen Veröffentlichung von Cifford Richardson [2]) Erwähnung getan. Diese Arbeit ergänzt diejenige des Vf., indem in dieser die Entstehung der im Cement vorhandenen Silikate studiert wird, während die Arbeit des Vf. hauptsächlich die Zersetzung derselben durch H_2O u. s. w. eingehend prüft. *Tr.*

Hermann Passow. Portlandcement und Hochofenschlacke [3]). — Vf. zeigt im wesentlichen im Anschluß an die Untersuchungen von Törnebohm, die er selbst experimentell nachgeprüft hat, daß die fünf „Portlandcementmineralien“ Alit, Belit, Celit, Felit und das amorphe Cementglas auch in der Hochofenschlacke vorhanden sind und daß deshalb Hochofenschlacke nicht als wesensverschieden von Portlandcement angesehen werden könne. Am wichtigsten ist der Alit, ein Körper mit 71 Proz. CaO, und zwar eine isomorphe Mischung von Silikat und Aluminat, auf dessen Zers. durch W. das Erhärten des Cements beruht. Er wird bei Behandlung mit W. an der Oberfläche gelatinös und bindet

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 463—468 u. 485—492. — [2]) Tonind.-Zeitg. 1903, S. 941—944. — [3]) Stahl 23, 878—891.

dadurch; er zerfällt dabei in eine amorphe, nur langsam kristallisierende M. und in kristallinisches Kalkhydrat. In den durch zu hohe Brenntemperatur zerriebenen Cementklinkern fand Törnebohm Belit, während Vf. darin nur Felit fand. Für besonders wichtig hält Vf. das Portlandcementglas. Das bei der Erhärtung des Alits ausgeschiedene Kalkhydrat wird durch das Glas gebunden, wobei dieses kristallinisch wird, und dadurch wird das Treiben des Cements verhütet. Da granulierte Hochofenschlacke besonders viel Glas enthält, wirkt sie hierdurch günstig auf den Cement ein, dem sie beigemengt wird. *Bdl.*

H. Seger u. E. Cramer. Portlandcement und Hochofenschlacke [1]). — Diese beiden Stoffe lassen sich, abgesehen von der Ermittelung der proz. Zus., mit Hilfe chem. Untersuchungen nicht unterscheiden, zeigen jedoch, wie die Versuche der Vff. beweisen, hinsichtlich der Wasseraufnahmefähigkeit und der Löslichkeit bedeutende Unterschiede. Portlandcement ergab als Mittelzahl für die Aufnahme von Hydratisationswasser 11,46, Hochofenschlacke 0,78. Bei der Prüfung auf Löslichkeit lieferte der Cement 62,85 Proz. Rückstand und 37,15 Proz. Gelöstes, während die Schlacken 97,68 Proz. Rückstand und 2,33 Proz. Gelöstes lieferten. *Tr.*

Jantzen. Die Verwertung der Hochofenschlacke zu Eisenportlandcement [2]). — Die bis zur Sinterung gebrannten Portlandcementrohmischungen, die Cementklinker, bespritzt man mit H_2O, die Hochofenschlacke schreckt man ab durch Einlaufenlassen in H_2O. Hierdurch werden beide Prodd. vor dem Zerfall bewahrt und hierdurch bleiben ihre hydraulischen Eigenschaften, auf die zuerst Fr. W. Lürmann sowie Eugen Langen aufmerksam gemacht haben, erhalten. Es folgt dann eine sehr ausführliche Beschreibung, wie sich nach und nach diese Industrie zu einer Konkurrenz der Portlandindustrie entwickelt hat und werden Darstellungsweise sowie Belege für die Gleichwertigkeit der beiden Cemente eingehend beschrieben. Bezüglich der Herstellung dieses *Eisenportlandcements* sei erwähnt, daß es sich hierbei um eine bestimmte innige Mischung zweier Bestandteile handelt, deren einer aus granulierter Hochofenschlacke besteht, die fein gemahlen, mit CaO gemischt, als Klinker bis zur Sinterung gebrannt und nochmals fein gemahlen wird, während der andere Bestandteil Hochofenschlacke ist, welche granuliert, ausgeglüht und fein gemahlen wird. Der zweite Bestandteil unterscheidet sich von dem ersten wesentlich nur durch geringeren Ca-Gehalt und wird daher im Gegensatz zu ersterem als kalkarmer Portlandcement bezeichnet. Der Zusatz von letzterem soll höchstens 30 Proz. des versandfähigen Cements betragen. *Tr.*

Hermann Passow. Portlandcement und Hochofenschlacke [3]). — In einer Abhandlung von H. Seger und E. Cramer [4]) ist ein Punkt aus einem Vortrag des Vf. berührt, der von den genannten Autoren zu einem falschen Schlusse verwertet worden ist. Vf. faßt daher nochmals in kurzen Zügen seine Ansicht über diesen Punkt zusammen. *Tr.*

Paul Rohland. Über die Hydratation des Portlandcements [5]). — Vf. hat früher schon wiederholt darauf hingewiesen, daß bei Hydratations-

[1]) Chemikerzeit. 27, 879. — [2]) Stahl 23, 361—375. — [3]) Chemikerzeit. 27, 1060. — [4]) Daselbst, S. 879. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 1049—1055.

vorgängen, welchen sich Erhärtungsvorgänge anschließen, katalytische Substanzen, sobald eine gewisse Konz.-Grenze der Lsg. erreicht ist, statt der erwarteten Beschleunigung mit wachsender Konz. der Lsgg. steigernde Verzögerung bewirken. Auch katalytische Substanzen, die in verd. Lsgg. sich indifferent verhalten, können in stärkerer Konz. positive oder negative Wirkungen erzielen. Vf. hat nun in der vorliegenden Arbeit den Einfluß von $AlCl_3$, $CaCl_2$, Na_2CO_3, NaCl und K_2SO_4 als Katalysatoren in ihrer Wirkung auf Langsam- und Raschbinder studiert und die hierbei erhaltenen Resultate miteinander verglichen. *Tr.*

P. Rohland. Über die Frage nach der „Konstitution" des Portlandcements [1]. — Vf. verweist zunächst darauf, daß in der Arbeit von E. Jordis und E. Canter eine Stelle aus seiner Antrittsvorlesung zitiert sei, die von den genannten Autoren in anderem Sinne aufgefaßt worden sei, als sie gemeint ist und führt deshalb seine diesen Gegenstand in ausführlicher Weise behandelnden Abhandlungen an. Nach Vf. können vielleicht die Beziehungen zwischen dem Betrage der Hydratationsgeschwindigkeit und Löslichkeitsvermehrung und -verminderung, deren Ursache im einen Falle vermutlich in der Bildung kompl. Ionen liegt, im anderen Falle aber auf einer Kontraktion oder Kondensation des Lösungsmittels beruht, als Hilfsmittel benutzt werden, um die noch nicht völlig erledigte Frage, welche Verbb. eigentlich bei der Hydratation des Portlandcements in Betracht kommen, zu beantworten, womit die Frage nach der Konstitution einen Schritt weiter kommen dürfte. *Tr.*

Julius Goesly. Verfahren zur Herstellung von Cement. [D. R.-P. Nr. 140360] [2]. — Zur Herstellung eines hydraulischen Cements von hervorragend mörteltechnischen Eigenschaften werden künstlich erzeugte innige Gemenge von natürlichen oder künstlichen kalkfreien oder kalkhaltigen Tonerdesilikaten, wie Kaolin und anderen Tonen, Puzzolanen u. s. w. oder derartigen Abfallprodukten der Industrie einerseits und Kalk, hauptsächlich als Carbonat, andrerseits und zwar in der Mischung, welche der gemeinen Formel $x\,(SiO_2\,2\,CaO) + y\,(Al_2O_3\,2\,CaO)$ bzw. $+ z\,(SO_3\,CaO)$ entspricht, unter der Sintertemperatur des Brennproduktes gebrannt. *Op.*

Wilhelm Staab. Verfahren zur Herstellung einer schnell abbindenden Cementmasse. [D. R.-P. Nr. 141621] [3]. — Bei diesem Verfahren zur Herstellung einer schnell abbindenden Cementmasse wird einem trockenen Gemenge von 2 oder 3 Tln. Cement und 1 Tl. Sand Wasser von 30 bis 40° zugesetzt, welches pro Liter ein Gemisch von 50 g Pottasche und 17 g Kochsalz aufgelöst enthält. *Op.*

R. Bauchspieß. Verfahren zur Herstellung wasserdichten und ausschlagfreien Cements. [D. R.-P. Nr. 142272] [4]. — Zur Herstellung eines wasserdichten und ausschlagfreien Cements übergießt man 100 kg fertig gebrannten, noch nicht gemahlenen Cement mit einem in 10 l kochendem Wasser aufgeschlemmten Gemisch von 245 g Stearin, 12 g Pottasche und 10 g Kolophonium, trocknet die so erhaltene Masse und vermahlt sie fein. *Op.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 622—623. — [2]) Patentbl. **24**, 747. — [3]) Daselbst, S. 935. — [4]) Daselbst, S. 1031.

W. H. Hillebrand. Kritische Übersicht über die zweite Reihe von Analysen von Materialien der Portlandcementindustrie, welche auf Veranlassung der New-Yorker Sektion der Society of chemical Industry durchgeführt wurden [1]). — Auf Veranlassung der New-Yorker Sektion der Society of chemical Industry wurde eine Reihe von Analysen von Portlandcement und Kupferschlacken durchgeführt, bezüglich welcher bereits im Vorjahre [2]) zum Teil berichtet wurde. Vf. bringt nun einen zweiten Bericht über diesen Gegenstand. Bezüglich der durchgeführten Analysen wird bemerkt, inwieweit gewisse Korrektionen, wie z. B. durch Abrauchen der SiO_2 mit FH und H_2SO_4, doppelte Fällung von Al_2O_3, CaO, MgO, doppelte Abscheidung der SiO_2 berücksichtigt worden sind. Es werden weiter einige Details bei der Durchführung der Analysen näher besprochen. Die Resultate der von verschiedenen Chemikern durchgeführten Analysen der gleichen Materialien sind in Tabellen angegeben und die Abweichungen in den Resultaten diskutiert. Zum Schluß werden die auf Grund dieser Untersuchungen in Vorschlag gebrachten Modifikationen in der Cementanalyse angegeben und hierbei auch die von Stanger und Blount [3]) gemachten diesbezüglichen Mitteilungen in Berücksichtigung gezogen. *Dz.*

Cavellier H. Jouet. Analyse von Schlacken [4]). — Eisen- und Manganschlacken (1 g) werden mit Natriumkaliumcarbonat und sehr wenig Salpeter geschmolzen, die Schmelze dampft man dann mehrmals mit HCl zur Trockne, nimmt mit HCl unter Zugabe einiger Tropfen H_2SO_4 auf, filtriert und wägt den Rückstand. Mittels HF und H_2SO_4 wird dann SiO_2 vertrieben und der aus $BaSO_4$, TiO_2, Al_2O_3 u. s. w. bestehende Rückstand in HCl gelöst, von $BaSO_4$ getrennt und das Filtrat mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Eventuelle Schwermetalle werden mit H_2S entfernt, dann oxydiert man mit $KClO_3$, vertreibt Cl und teilt die Lsg. in 2 Tle. zu $^2/_5$ und $^3/_5$. Den kleineren Teil der Lsg. übersättigt man mit Alkali, das Al geht in Lsg., der Rückstand enthält Fe, TiO_2 und P_2O_5. Man löst ihn in kalter, verd. H_2SO_4, neutralisiert nahezu mit NH_3, setzt 20 g Natriumacetat und $^1/_6$ Vol. Essigsäure hinzu und leitet H_2S ein. Nach der Reduktion erhitzt man zum Kochen, filtriert heiß das Titanhydroxyd, wäscht aus, verbrennt und wägt $TiO_2 + P_2O_5$. Der unreine Niederschlag wird nochmals mit $KHSO_4$ geschmolzen und dann wieder gefällt. Alsdann schmilzt man den Niederschlag 1 Std. mit Soda, löst durch kochendes H_2O das Phosphat, bestimmt in der Lsg. die P_2O_5 und zieht letztere von obiger Summe ab. In dem oben erhaltenen Filtrate vertreibt man H_2S, fällt Fe mit NH_3, löst die Fällung in H_2SO_4, reduziert mit Zn im Reduktor und titriert mit $KMnO_4$. Zu der $^3/_5$ Lsg. gibt man übersch. Soda, säuert eben mit HCl an, fügt CH_3COONa hinzu, kocht und filtriert. Ist viel Mn vorhanden, so wird die Fällung wiederholt. Die Filtrate dampft man ein, um auf etwaiges in Lsg. gegangenes Fe oder Al zu prüfen. Das Filtrat wird erst mit Soda, dann mit Essigsäure versetzt, der mit H_2S dann gebildete Niederschlag in verd. HCl gelöst, in der Lsg. bestimmt man

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1180—1208. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 1902, I, 15; Eng. and Min. J. **75**, 295. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 1902, X, 15. — [4]) School of Mines Quarterly 1901, S. 140; Stahl **23**, 390—391.

dann Mn als Phosphat, während man Zn mit $K_4Fe(CN)_6$ titriert. Im ersten Filtrat wird Mg und Ca ermittelt. Den vorher erhaltenen Niederschlag der $^3/_5$-Lsg. löst man in HNO_3, füllt auf 500 ccm auf, bestimmt in 100 ccm davon $TiO_2 + Fe_2O_3 + P_2O_5 + Al_2O_3$ und berechnet Al_2O_3 aus der Differenz. In den übrigbleibenden 400 ccm wird die P_2O_5 nach Zusatz von NH_3, NH_4NO_3 und Ammonmolybdatlsg. gefällt, der Niederschlag wird dann mit H_2SO_4 und Zn reduziert und P_2O_5 mit $KMnO_4$ titriert. Für die Bestimmung des Vanadiums wählte Vf. die Methode von Pope[1]). Zur Best. des S wird in Königswasser gelöst, SiO_2 beseitigt und H_2SO_4 in bekannter Weise bestimmt, nachdem man einen ev. Rückstand vorher mit Soda nochmals geschmolzen hat. Zur Alkalienbest. wird 1 g Schlacke mit 8 g $CaCO_3$ und 0,5 g NH_4Cl 1 Std. lang erhitzt unter Vermeidung von Schmelzung, die Schmelze kocht man mit H_2O aus und benutzt das Filtrat zur weiteren Verarbeitung. Um Wolframsäure zu bestimmen, erhitzt man 3 g Schlacke mit HF und H_2SO_4, schmilzt den Rückstand mit Soda, laugt mit H_2O aus und fällt in der genau neutralen Fl. die Wolframsäure mit $Hg_2(NO_3)_2$. Der Niederschlag von Hg_2WO_4 wird verbrannt und die WoO_3 von SiO_2 mittels HF und H_2SO_4 befreit. *Tr.*

Eisen.

Dr. Ludwig Beck. Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Bedeutung. Fünf Bände. (Für den ersten Band zweite Auflage.) 8⁰. 1070, 1332, 1205, 1036 und 1419 Seiten mit sehr zahlreichen Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1892 bis 1903. Preis 173 Mk. — Das große Werk, dessen erste Bände schon berechtigtes Interesse gefunden haben, liegt jetzt vollendet vor. Wir haben es hier mit einer Arbeit zu tun, die nur durch eine Vereinigung ungewöhnlicher Arbeitskraft mit tiefen Kenntnissen auf den mannigfaltigsten Gebieten des menschlichen Wissens möglich war. Sprach- und Sagenforschung, Urgeschichte und Wirtschaftsgeschichte, Chemie, Physik, Maschinenwesen und vor allem mechanische und chemische Technologie mußten beherrscht werden, um ein solches Werk entstehen zu lassen. Sie alle haben aber auch durch das Werk reiche Förderung erfahren. Die ersten Bände sind vorwiegend von kulturgeschichtlichem Interesse, die späteren vom Standpunkte der Wirtschaftslehre, die letzten von rein technischem und naturwissenschaftlichem Standpunkte aus von Wichtigkeit. Die physikalische Chemie besonders wird auch diesem Werke viele Anregung entnehmen, da sie sich ja jetzt in weitem Umfange mit Problemen aus dem Gebiete der Eisenhüttenkunde beschäftigt, die durch die reine Chemie der früheren Zeiten kaum in Angriff genommen, geschweige denn gelöst werden konnten. Für die Technik ist das bis auf die neueste Zeit fortgeführte Werk deshalb besonders von Wichtigkeit, weil es halb vergessene Versuche und Arbeitsmethoden in Erinnerung bringt und dadurch einerseits die Erfinder vor der Gefahr hütet, alte Verfahren neu zu entdecken, andererseits dazu anregen kann, verlassenen Gedankengängen zu folgen, die

[1]) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1899, S. 372.

durch irgend welche Ungunst der Verhältnisse früher nicht zu Erfolgen geführt hatten, aber unter veränderten Umständen aussichtsvoll werden können. Aber auch denen, die aus reinem geschichtlichen Interesse das Werk studieren, wird es wegen der Fülle des Materials der gerundeten Darstellung und wegen der ausgezeichneten Ausstattung durch etwa 1300 Figuren, Genuß und Belehrung in hohem Maße gewähren. *Bdl.*

A. Bone. Neue Entwickelung in der Eisen- und Stahlindustrie, betrachtet vom wirtschaftlichen Standpunkte [1]). — Vf. bespricht an der Hand von statistischem Material den Wechsel, der während der letzten 20 Jahre bei den drei Stahl und Eisen liefernden Ländern, Großbritannien, Deutschland und den Vereinigten Staaten, sich bemerkbar gemacht hat und zeigt, daß England sich durch die beiden anderen Länder hat aus seiner führenden Stellung verdrängen lassen. *Tr.*

A. Neuburger. Die Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege [2]). — Von W. v. Siemens rühren die ersten Versuche her. Soll das elektrometallurgische Verfahren gelingen, so muß das ausgeschmolzene Fe möglichst rasch von den Elektroden entfernt werden, was bei den von Stassano und von Héroult ausgeführten Anlagen erzielt wird. Vf. beschreibt diese Verfahren, bei denen Eisenerze zur Verwendung kommen, denen ein analytisch festgelegter Zusatz gegeben ist. Der in Darfo (Stassanos Anlage) bereitete, außerordentlich reine Stahl erfordert pro Tonne 75 Mk. Herstellungskosten bei Ausnutzung von Wasserkraft. Auch Héroult verwendet bei seiner Anlage in Froges Wasserkraft und produziert in wasserarmen Zeiten etwa 6 t Werkzeugstahl pro Tag, bei Wasserreichtum außerdem jährlich noch 300 t Graueisen. In Gysinge (Schweden) stellt Kjellin Stahl aus Roheisen dar und die Tonne dieses vorzüglichen Materials kostet 170 bis 175 Mk. Kohlenarme, aber wasserreiche Gegenden können aus diesem Teile der Elektrometallurgie Nutzen ziehen. Da der Elektrostahl in seinen Eigenschaften dem besten Tiegelstahl gleichwertig, so dürfte, da letzterer pro Tonne 300 Mk. kostet, auch die Herstellung des ersteren in kohlereichen Gegenden weitere Aussichten haben. *Tr.*

Hans Goldschmidt. Eisen- und Stahlerzeugung im elektrischen Ofen [3]). — Vf. gibt an der Hand mehrerer Figuren Beschreibung und Kostenrechnung der verschiedenen bekannten Methoden zur Eisendarstellung im elektrischen Ofen. Die Gestehungskosten einer Tonne Stahl liegen bei sämtlichen Verfahren in der Nähe von 80 Mk. Vf. stellt der elektrischen Eisenindustrie eine sehr günstige Prognose. Besonders erwähnt sei die sorgfältige Literaturzusammenstellung am Schluß des Vortrages. *H. D.*

Ernesto Stassano. Verfahren zur fabrikmäßigen Gewinnung von flüssigem, schmiedbarem Eisen beliebigen Kohlenstoffgehalts und von flüssigen Eisenlegierungen auf elektrischem Wege. [D. R.-P. Nr. 141512] [4]). — Mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens wird bei kontinuierlichem Betriebe ein vorher bestimmtes und durch berechnete

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 181—187. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 62, 481—484; Ref. Chem. Centr. 74, II, 1218—1219. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 647—659; Vortrag vor dem 5. intern. Kongreß. — [4]) Patentbl. 24, 1037.

Mengen von Kohle und Flußmitteln ergänztes Erzgemisch auch mit berechneten metallhaltigen Beimischungen erhitzt. *Op.*

Henry Harmet. Verfahren zur Darstellung von Eisen oder Stahl direkt aus den Erzen im elektrischen Ofen. [D. R.-P. Nr. 142965][1]). — Der elektrische Strom kommt in Verbindung mit der Einführung der Gichtgase in den Schmelzraum zur Anwendung, um die Elektrizität als Hitzequelle für das Schmelzen von Metall und Schlacken zu verwenden, daneben aber durch den Kreislauf der Gichtgase die Vorwärmung und Reduktion der Erze zu bewirken. Die Gichtgase ersetzen also die bei alleiniger Anwendung der Elektrizität mangelnden Reduktionsgase, während durch den elektrischen Strom die Hitze erzeugt wird, die bei ausschließlicher Zuführung der Gichtgase fehlen würde. Es wird durch diese Kombination die Anwendung des elektrischen Stromes zur Gewinnung des Eisens und Stahls direkt aus den Erzen, und zwar in ununterbrochenem Betriebe des Hochofens ohne jeglichen Lufteintritt ermöglicht. *Op.*

Gustave Gin. Verfahren zur Herstellung von Siliciumeisen im elektrischen Ofen. [D. R.-P. Nr. 139306][2]). — Saure Martinschlacken und ähnliche Schlacken, die reich an Eisen und Kieselsäure sind, werden mit Kohle gemischt und im elektrischen Ofen auf Siliciumeisen verschmolzen. *Op.*

Gustave Gin. Verfahren zur Herstellung von Siliciumeisen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien. [D. R.-P. Nr. 143506][3]). — In einem elektrischen Ofen wird Alkali- oder Erdalkalisilikat mit Kohle und Eisenoxyd oder metallischem Eisen in berechneter Menge versetzt geschmolzen. Es bildet sich dann Siliciumeisen neben Alkali- oder Erdalkalioxyd. Letzteres wird in Form von Schlacke oder, wenn es bei der Reaktionstemperatur flüchtig ist, als Sublimat gewonnen, $BaSiO_3 + Fe_2O_3 + 5\,C = Fe_2Si + BaO + 5\,CO$. *Op.*

H. V. Bertrand. Verfahren zur Herstellung eines Verstählungsbades. [D. R.-P. Nr. 137325][4]). — Das Verstählungsbad wird dadurch hergestellt, daß Eisen oder Stahlspäne (5 kg) in einer wässerigen Lsg. von Alkalibromid und Salmiak (1 bzw. 5 kg) etwa vier Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht werden. In das Bad werden einerseits eine Gußeisenanode und als Kathode die mit einem Eisenüberzug zu versehenden Eisengußgegenstände nach sorgfältiger Reinigung eingehängt und durch das Bad ein elektrischer Strom von mittlerer Stärke geschickt. *Op.*

G. Tammann. Über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens[5]). — Vf. behandelt die Umwandlung von β-Eisen in γ-Eisen, von α- in β-Eisen, sowie die von kohlenstoffhaltigem Eisen. Der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur dT/dp läßt sich nach der Clausius-Clapeyronschen Formel berechnen. Danach ist die Umwandlungskurve für β- in γ-Eisen charakterisiert durch $dT/dp = -0{,}009$ Cels.-Gr./kg pro qcm., für α- in β-Eisen durch $dT/dp = 0$. Durch Extrapolation folgt dann, daß sich die beiden Umwandlungskurven bei 770° unter dem Druck von etwa 12000 kg

[1]) Patentbl. **24**, 1379. — [2]) Daselbst, S. 509. — [3]) Daselbst, S. 1354. — [4]) Daselbst, S. 12. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 448—454.

pro 1 qcm schneiden würden. Dieser Schnittpunkt ist ein Tripelpunkt, indem α-, β-, γ-Eisen miteinander im Gleichgewicht sind. Bei kohlenstoffhaltigem Eisen liegen die Verhältnisse infolge des Lösungsvermögens des C komplizierter, auch sind die experimentellen Daten noch gering. Aus dem diesbezüglichen Diagramm ist zu ersehen, daß bei 690° reines α-Eisen, Martensit von 0,85 Proz. C und Graphit, respektive Eisencarbid in einem vollständigen Gleichgewicht sich befinden. Schließlich wird der Einfluß besprochen, den verschiedene Nickelzusätze auf die Magnetisierbarkeit ausüben. *L.*

G. Belloc. Thermoelektrizität des Eisens und Stahls[1]. — Vf. führt hier seine Versuche über die Entkohlung von Fe bei höherer Temperatur und ihre Abhängigkeit von den von Fe eingeschlossenen Gasen mit Hilfe eines Thermoelementes Fe-Pt genauer aus[2]. Die thermoelektrische Temperaturkurve dt/dT besitzt bei 380 ein Minimum, zwischen 680 und 820°, je nach dem Kohlegehalt des Stahls, ein Maximum, und ein etwa 120° höher als dieses liegendes zweites Minimum. Im übrigen vergleiche die früheren Arbeiten[2]. *H. D.*

C. Fredenhagen. Über die Passivität des Eisens und über an Eisenelektroden beobachtete periodische Erscheinungen[3]. — Vf. erörtert die verschiedenen Ansichten, welche über die Natur des passiven Zustandes geäußert worden sind (Bildung einer schwerlöslichen Sauerstoffverb. nach Faraday, Entstehen einer besonderen Modifikation des Eisens nach Finkelstein), und sucht sodann nachzuweisen, daß die abnormen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften des passiven Eisens durch das Vorhandensein einer Gasbeladung gedeutet werden können, sowie, daß diese Annahme auch zur Erklärung des passiven Zustandes ausreichend ist. Dagegen ist damit eine abschließende Lsg. des Problems durch Zurückführen auf ein allgemeineres, zum großen Teil noch unerforschtes Problem nicht gegeben. Vom Standpunkt der obigen Auffassung werden die periodischen Erscheinungen bei der Auflösung des Eisens behandelt. *L.*

Charles F. Burgess. Eine praktische Anwendung der Passivität des Eisens[4]. — Um Stahlstäbe elektrolytisch zu entkupfern, entzinnen oder entsilbern, benutzt Vf. eine Lsg. von $NaNO_3$ mit etwas $NaNO_2$. In Sulfat- oder Chloridlsg. würde das Eisen vor jenen Metallen in Lsg. gehen, in dieser Lsg. jedoch wird es passiv. Ni läßt sich so von Fe nicht entfernen, da es selber aktiv wird. *H. D.*

M. Mugdan. Über das Rosten des Eisens und seine Passivität[5]. — Eisen rostet in reinem Wasser nicht, wohl aber in gewissen Salzlösungen. Die Anschauung, daß das Rosten auf kurzgeschlossene Lokalströme zurückgeführt werden kann, ist unrichtig, da die Leitfähigkeit der Lsg. in keinem Zusammenhang mit der Geschwindigkeit des Rostens steht, sondern jeder Elektrolyt spezifisch wirkt. Das Rosten wird verhindert oder verzögert durch Alkalien, Chlorate, Nitrate, Oxalate, Cyanide u. s. w., befördert durch Persulfate, Haloide, Sulfate und Perchlorate. Potentialmessungen ergaben, daß das Eisen in Lsgg.,

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] **30**, 42—98. — [2]) Compt. rend. **134**, 105; **136**, 100. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 1—40. — [4]) Trans. Amer. Electr. Soc. **4**, 31—37. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 442—455.

in denen es nicht rostet, sich wie ein edles, in Lsgg., in denen es rostet, wie ein unedles Metall verhält. Die Potentialdifferenzen und die Rostgeschwindigkeiten stehen mit der Passivierung des Eisens in naher Beziehung. Die Passivierung des Eisens tritt auch bei Fällungsreaktionen hervor. So scheidet Eisen Kupfer aus Kupferacetatlösungen erst nach dem Zusatz eines Chlorides ab. Wegen zahlreicher Einzeltatsachen sei auf das Original verwiesen. *Hz.*

W. R. Dunstan. Die chemischen Reaktionen, die beim Rosten des Eisens auftreten [1]). — Vf. hat diesen Prozeß eingehend studiert. Während H_2O und O zur Rostbildung nötig sind, ist die Ggw. von CO_2 nicht wesentlich. Bekanntlich verhindert Alkali die oxydierende Wirkung und man glaubt, daß es die CO_2 entzieht. Das ist jedoch nicht der Grund, sondern es treten hierdurch nur Bedingungen ein, unter denen die Bildung von H_2O_2 aufgehoben wird. Besonders reines Fe, das Unreinheiten nur in Spuren enthält, rostet in trockenen Gasen (O, CO_2, O + CO_2) nicht. In Ggw. derselben Gase und gleichzeitiger Anwesenheit von H_2O-Dampf tritt Rosten bis zu einer best. Temp. nicht ein, verdichtet sich das Wasser auf der Eisenoberfläche, so beginnt die Rostbildung. Es ist also die Ggw. von fl. H_2O hierzu nötig. Bei einer weiteren Versuchsreihe wurden Eisenstücke mit H_2O in Berührung gebracht, das mit gewissen Gasen (H, CO_2, N) gesättigt war und bestand die Atmosphäre über der Fl. aus demselben Gase. Bei den genannten Gasen trat keine Veränderung ein, wohl aber, wenn O oder O + CO_2 als Gase verwendet wurden. Substanzen, die in größerem oder geringerem Maße das Rosten verhindern, sind: $Na_2CO_3 . (NH_4)_2CO_3$, $Na_2B_4O_7$, Na_2HPO_4, $Ca(OH)_2$, NH_3, $K_2Cr_2O_7$, $K_4Fe(CN)_6 . CrO_3$, NOONa und K_2CO_3. Rosten tritt ein, wenn NaCl, $KClO_3$, $FeSO_4$, $K_3Fe(CN)_6$, NO_2OK und Na_2SO_4 zugegen sind. Die Reagenzien, in deren Ggw. Rostbildung unterbleibt, sind H_2O_2 zersetzende, H_2O_2 spielt daher eine wichtige Rolle bei dem chem. Rostprozeß. Bei der Einw. von H_2O_2 auf Fe entsteht ein rotes Ferrihydroxyd, das mit gew. Rost identisch ist. Es rosten in Luft alle diejenigen Metalle, die durch H_2O_2 oxydiert werden. *Eisenrost* entspricht der Zus. $Fe_2O_2(OH)_2$. Die chem. Rkk. werden durch folg. Gleichungen erklärt: $Fe + O_2 + H_2O = FeO + H_2O_2$, $2FeO + H_2O_2 = Fe_2O_2(OH)_2$. Bei gewissen Metallen, z. B. Zn, läßt sich H_2O_2 beim Rosten nachweisen, beim Fe gelang es nicht. Die direkte Zers. von H_2O durch Fe unter H-Entw. tritt nur bei relativ hoher Temperatur ein und wird nicht durch die Ggw. von Alkalisalzen beeinflußt. Die Wirkung von wässeriger CO_2 auf Fe in Abw. von O liegt in der H-Entw. und Bildung von Ferrocarbonat oder Bicarbonat. Ist O zugegen, so wird das Ferrosalz oxydiert, Rost enthält in diesem Falle einen wechselnden Betrag von Carbonat. Eine elektrolytische Reaktion tritt ein, wenn Fe unrein oder wenn ein anderes Metall zugegen. Das elektropositive Metall erleidet Oxydation, H wird entwickelt und die Rk. wird durch Ggw. von Na_2CO_3 nicht beeinflußt. *Tr.*

G. T. Moody. Das Rosten des Eisens [2]). — Nach Dunstan [3]) soll CO_2 beim Rosten des Fe keinen wesentlichen Anteil haben und die

[1]) Chem. News 87, 270—271. — [2]) Daselbst, S. 293—294. — [3]) Proc. of the R. Art. Inst. 1899, S. 26; vgl. vorstehendes Referat.

Veränderung von intermediär gebildetem H_2O_2 herrühren, da gewisse Stoffe, wie CrO_3, $K_4Fe(CN)_6$ u. s. w., welche H_2O_2 zersetzen, ganz oder nahezu ganz das Rosten verhindern. Vf. hält nun diese verzögernde Wirkung solcher Substanzen für einen Einfluß, den sie auf die Absorption von CO_2 ausüben. Setzt man z. B. unter genau denselben Bedingungen Fe dem Gase aus, so absorbiert Wasser 90,6 Vol., eine 15%ige CrO_3-Lsg. und eine 20%ige NOONa-Lsg. 4,2 und 5,6 Vol. Eine Lsg. von CrO_3, welche Fe nicht angreift, scheint Fe zu schützen, weil sie Eisenoxyd löst. Fe bleibt in einer 1%igen CrO_3-Lsg. blank, weil es in Lsg. geht. Wird Fe Wasser und O ausgesetzt, die vorher so weit als möglich von CO_2 befreit sind, so verändert sich das O-Vol. nicht. Setzt man CO_2 zu, so nimmt das O-Vol. ab und Rost wird sichtbar. Die Rk. zwischen Fe und wäss. CO_2 läßt sich mit derjenigen zwischen Fe und H_2SO_4 vergleichen. Eine Lsg. von CO_2 (2,4 l bei 18° mit CO_2 gesättigt) gab in Berührung mit 500 g reinem Fe in sieben Tagen 635 ccm H. Nach einer Woche enthielt die Lsg. 0,1% des Fe als Fe-Bicarbonat. Hieran schießt sich eine Diskussion, an der sich versch. Fachgenossen beteiligen. *Tr.*

G. T. Moody. Das Rosten von Eisen[1]). — Vf. hat die Ursache des Rostens von Fe besonders in bezug auf den Einfluß von löslichen Substanzen untersucht und findet, daß die Salze von starken Säuren ($NaCl$, $NaSO_4$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ und $KClO_3$) keinen verzögernden Einfluß auf das Rosten erkennen lassen. Diese Salze verbinden sich nicht mit CO_2 und werden auch von dieser nicht zersetzt. Vf. teilt nun die Salze, welche Rosten verhindern können, in zwei Klassen, von denen die der ersten Klasse alkal. Rk. zeigen, direkt CO_2 absorbieren und sich mit CO_2 verbinden (Na_2CO_3, $NaOH$ u. s. w.). Die zweite Klasse schließt Salze schwacher Säuren ein, wie K- oder Na-Nitrit, $HCOONa$, CH_3COONa, $K_4Fe(CN)_6$ und K_2CrO_4. NOONa wird z. B., der Luft ausgesetzt, alkalisch und enthält Na_2CO_3. Auch $K_4Fe(CN)_6$-Lsg., der Luft ausgesetzt, entwickelt langsam HCN und wird alkalisch. Der Wechsel tritt rascher ein, wenn man CO_2 einleitet, das durchgehende CO_2-Gas zeigt den Geruch von HCN. $K_3Fe(CN)_6$ hat ausnahmsweise als Salz einer schwachen Säure keinen hindernden Einfluß auf die Rostbildung. Dunstan hat nachgewiesen, daß diejenigen Metalle, welche rosten, durch H_2O_2 oxydiert werden. Giorgis hat hingegen erkannt, daß Mg durch CO_2-freies H_2O_2 nicht oxydiert wird. Als Vf. nun Fe mit CO_2-freiem H_2O_2 in Berührung ließ, war gleichfalls keine Oxydation erfolgt, die aber sofort eintrat, sobald dem H_2O_2 etwas HCl oder CO_2 zugegeben wurde. Hiernach hat bei der Rostbildung das H_2O_2 keinen Anteil. *Tr.*

W. R. Whitney. Die Korrosion von Eisen[2]). — Fe oxydiert oder löst sich, wie bekannt, in allen Lsgg., die bemerkbare H-Ionen enthalten. Die elektrochemische Beziehung zwischen Fe und H ist mithin die erste Ursache des Rostens. Fe ist in reinem H_2O löslich. Die Korrosion des Fe ist abhängig von der Konz. der H-Ionen des Wassers. Wird diese Konz. vermindert, so vermindert sich auch die Korrosion. Eine Reduktion der H-Ionen Konz. bewirkt Zusatz von einem Alkali zu

[1]) Chem. News **88**, 288—289. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 394—406.

Wasser und wird hierdurch, wie bekannt, die Korrosion vermindert. In dieser Weise wirkt z. B. Kalk und sind es bei diesem die (OH)-Ionen, welche die Konz. der H-Ionen im H_2O reduzieren. Neutrale Kalksalze haben diese Wirkung nicht. Fügt man zum H_2O Salze hinzu, durch welche die Konz. der H-Ionen vermehrt wird, z. B. $MgCl_2$, NH_4Cl u. s. w., so wird auch die korrodierende Wirkung des H_2O erhöht. Das Alkali bindet aber auch CO_2. Letztere ist nicht nötig, um eine Korrosion hervorzurufen, trotzdem kann eine bestimmte Menge davon unbegrenzt korrodierend wirken. Beim Erhitzen eines CO_2-haltigen Wassers tritt CO_2 aus, löst sich im kälteren kondensierten H_2O und kann nun wieder lösend wirken. $Fe + 2CO_2 + 2H_2O = H_2Fe(CO_3)_2 + H_2$. Solche Fälle kommen im praktischen Leben vor und beweist Vf. dieses Verhalten der CO_2 durch einen im kleinen ausgeführten Versuch. Weil die CO_2 in gewissen Fällen einen Kreislauf antritt, genügen relativ geringe Mengen derselben zur Korrosion. *Tr.*

P. N. Raikow und O. Goworuchin-Georgiew. Über das Verhalten von Salzen in wässeriger Lösung gegen Eisenpulver[1]. — Die auffallende Erscheinung, daß beim Kochen einer chemisch reinen KCl-Lsg. mit Fe-Pulver keine Spur eines wasserlöslichen Fe-Salzes gebildet wurde, während bei analoger Behandlung mit chem. reinem NaCl eine nicht ganz unbedeutende Menge von löslichem Fe-Salze entstand, veranlaßte die Vff., das Verhalten mancher Salze der gewöhnlicheren Säuren und Metalle gegen Fe-Pulver zu prüfen. Es zeigte sich, daß letzteres mit Nitriten, Chloraten, Bromaten (Jodaten und Chromaten) und wohl allen Salzen, deren Säuren ein wasserunlösliches Fe-Salz bilden, kein wasserlösliches Eisensalz liefert. Desgleichen verhalten sich alle neutralen Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle und die sauren Salze mit deutlich alkalischer Rk. Wasserlösliche Fe-Salze bilden sich hingegen mit den neutralen Salzen von Zn, Cd, Ag, Cu u. s. w., den Ammonsalzen und sauer reagierenden sauren Salzen. Die Frage, welche Salze eine zerstörende Wirkung auf die Dampfkesselwandungen ausüben, beantworten Vff. dahin, daß die neutral und alkalisch reagierenden Salze der Leichtmetalle nicht lösend wirken können, wohl aber ihre sauren Salze und die löslichen Salze der übrigen Metalle (Mg, Cu u. s. w.). Diese Versuche stimmen mit Ausnahme einiger mit denjenigen von Ost überein. Vff. halten, da die Empfindlichkeit der Rk. zur Entdeckung von Ferrosalzen sehr groß ist, obiges Verhalten für geeignet, um minimale Spuren von Schwermetallsalzen in den Salzen der Leichtmetalle zu erkennen. Als z. B. sog. chem. reine Salze der Leichtmetalle mit Fe-Pulver gekocht wurden, konnten zuweilen kleine Mengen wasserlöslicher Ferrosalze nachgewiesen werden, ein Beweis dafür, daß manche dieser Salze nicht frei von Schwermetallsalzen waren. *Tr.*

M. Rudeloff. Bericht über vergleichende Untersuchungen von Schweißeisen und Flußeisen auf Widerstand gegen Rosten[2]. — Da das erstgenannte Material gegen Rosten sich in der Praxis als widerstandsfähiger erwiesen hat als das Flußeisen und diesbezügliche Angaben in

---

[1] Chemikerzeit. **27**, 1192—1194; vgl. Ost und Schreiber, dieser JB., S. 519 u. 520. — [2] Mitt. a. d. Kgl. Techn. Versuchsanst. **20**, 83—205; Stahl **23**, 384—390.

der Literatur sich zum Teil widersprechen, so hat Vf. sowohl aus der Luppe gewalzte und aus Paketen gewalzte Schweißeisenbleche als auch Thomas- und basisches Martineisen in rohem, abgeschliffenem, gebeiztem und mit Mennige überzogenem Zustande, sowie verzinkt und verkupfert, trockener Luft, Witterungseinflüssen, fließendem Süßwasser, Meer- und Grubenwasser, feuchter warmer Luft, Rauch- und Hochofengasen ausgesetzt. Gleiche Beständigkeit zeigte sich in trockener Luft, wenngleich sich auch Thomasflußeisen am besten hielt. Durch Witterungseinflüsse wurden die beiden Schweißeisensorten am wenigsten angegriffen, ähnlich verhielt sich dasselbe in gestrichenem Zustande. Verzinkt war Luppeneisen am wenigsten widerstandsfähig, verkupfert das Schweißeisen. Meerwasser zeigte bei rohen Proben das gleiche Verhalten, ebenso verhielten sich versch. verzinkte Sorten, die Verkupferung hielt am besten auf Flußeisen, gewährte jedoch keinen wesentlichen Schutz. Grubenwasser ließ bei den versch. Eisensorten keinen Unterschied erkennen. Gegen dasselbe erwies sich der Anstrich am wirksamsten. Verzinkung war ein besseres Rostschutzmittel als Verkupferung. Rauchgase greifen Verkupferung an, Hochofengase zerstören Verzinkung, Verkupferung und Anstrich. *Tr.*

William M. Hamlet. Über den Schutz von Eisen und anderem Metallwerk[1]). — Vf. spricht davon, daß man bei der Verwendung des Fe zu Bau- und konstruktiven Zwecken mehr auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften Rücksicht nehmen müsse. Das Material könne chemischen und elektrischen Einflüssen unterworfen sein, mechanischen und meteorischen Veränderungen, es werde durch Wind, Sand, Regen zerstört u. s. w. Die Prüfung der Struktur kann unter gewissen Umständen über die Widerstandsfähigkeit nützlichen Aufschluß geben. Durch Ätzen des polierten Materials mit Säuren, Alkali oder Peroxyd sowie mikroskopische Prüfung lassen sich gute und schlechte Materialien leicht unterscheiden. Vf. teilt die verschiedenen Ansichten mit, bezüglich des Rostens und der Korrosion des Fe, und schlägt als Schutz für Eisenwerk unter den üblichen Bedingungen einen Anstrich oder einen Schmelzüberzug vor, der den gleichen oder nahezu den gleichen Ausdehnungskoëffizienten wie Fe selbst besitzt. Für die meisten Zwecke empfiehlt sich als ausgezeichneter Schutz Mennige mit echtem Leinsamenöl. *Tr.*

Maximilian Toch. Der dauernde Schutz von Eisen und Stahl[2]). — Bringt man reinen Cement auf eine Eisen- oder Stahloberfläche, so tritt wenig oder keine Oxydation ein. Alle Eisenfunde aus Spanien, Griechenland und Italien, bei denen Fe im Cement jahrhundertelang eingebettet gewesen ist, haben sich gut bis auf unsere Zeit erhalten. Vf. hat deshalb versucht, Portlandcement als Schutzmittel für Fe zu verwerten und kommt schließlich auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlüssen: 1. Wenn eine geeignete Cementfarbe auf eine Oberfläche gebracht wird, die schon sich zu oxydieren begonnen hat, so wird eine weitere Oxydation verhindert. 2. Wenn der Cement sehr fein und frei von Fe, $CaSO_4$ und Sulfiden von niederem spez. Gew. ist, so wird er schnell auf der Oberfläche gebunden und haftet eventuell so fest auf dem Metall, daß er durch Regen nicht abgewaschen werden

[1]) Chem. News 88, 219. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 761—766.

kann. 3. Liegt der Cement fest auf, so kann derselbe mit einer alkalifesten, haftenden Farbe bemalt werden und schützt so Fe vor H_2O, CO_2 oder Fabrikdämpfen. 4. Cementpaste für Eisen und Stahl muß mit reinem H_2O bereitet sein, die Mischung ist gut umzurühren und muß mindestens 16 Min. stehen, damit Kalk frei wird. 5. Freier Kalk nimmt an der Cementoberfläche rasch CO_2 auf und wirkt dann nicht nachteilig auf Leinsaatölfarbe. *Tr.*

H. Wedding und Theophil Fischer. Eisen und Wasserstoff[1]). — Es wird eine Übersicht über die Legierungen des Wasserstoffs mit anderen Metallen und mit Eisen gegeben. Heyn[2]) hat gezeigt, daß die Löslichkeit des Wasserstoffs im Eisen bei 735 bis 1000° wieder sehr groß wird. Kühlt man das Eisen sehr langsam ab, so entweicht der Wasserstoff. Beim Abschrecken bleibt aber Wasserstoff zum Teil als Legierung im Eisen, zum Teil geht er in die Hohlräume. Gelöster Wasserstoff macht Eisen spröde und stark. Noch schädlicher sind die Wasserstoffblasen. Silicium und Mangan erhöhen scheinbar die Löslichkeit des Wasserstoffs im Eisen, Kohlenstoff verringert sie. Durch langes Erwärmen bei Abschluß von Wasserstoff im Tiegel oder im Flammofen unter einer Schlackendecke kann man den Wasserstoff austreiben. Auch durch Einw. von Wasserdampf kann der Wasserstoff ausgetrieben werden. Die hierdurch ausgetriebenen Gase enthalten im Durchschnitt rund 1 Proz. CO_2, 15 Proz. CO, 60 Proz. H_2, 20 Proz. N_2 mit großen Schwankungen im einzelnen. Es bleibt zu prüfen, ob nicht der Wasserstoff nur sekundär in die Blasenräume gelangt und ob nicht Stickstoff der eigentliche Blasenbildner ist. *Bdl.*

Johann H. Knigge und J. Peter van Holt. Verfahren zur Oberflächenhärtung von Eisen. [D. R.-P. Nr. 144810][3]). — Die Eisenstücke werden in Härtepulvern geglüht, welche organische, stickstoffhaltige Körper von hohem Gehalt an schmelzbarer Asche enthalten, wie z. B. gelbes Blutlaugensalz, Cyankalium. Diese Härtepulver erhalten einen Zusatz von Phosphor, welcher das Eindringen von Kohlenstoff in das Eisen erleichtern soll. *Op.*

J. Spüller. Zur Kenntnis der Theorie der sogenannten Rapid- und naturharten Stahle[4]). — Diese Stahlsorten sind Legierungen von Fe mit wechselnden Mengen C und wechselnden größeren Mengen von Cr, W, Ti, Mo. Wenn man sie in gewöhnlicher Weise durch Schmieden und Erkalten hart macht, so lassen sie sich noch bearbeiten, nehmen jedoch beim Erhitzen auf 1100 bis 1250° und nachheriges Abschrecken eine sehr große Härte an. Vf. erklärt dies durch eine C-Wanderung, das C geht ganz oder teilweise an die anderen Elemente, Cr, W u. s. w. über und bildet damit höhere Carbide von großer Härte, während Fe nur der Träger dieser harten Carbide ist. Vf. führt eine Reihe von Tatsachen an, die für diese von ihm in Vorschlag gebrachte Theorie sprechen. *Tr.*

Le Chatelier. Zur Theorie des Stahlhärtens[5]). — Bezugnehmend auf eine Mitteilung von G. Charpy und L. Grenet über die Ausdehnung des gehärteten Stahls, führt Vf. seine Theorie über das Stahl-

[1]) Stahl **23**, 1268—1275. — [2]) Daselbst **20**, 837. — [3]) Patentbl. **24**, 1481. — [4]) Chemikerzeit. **27**, 165—166. — [5]) Compt. rend. **136**, 664—667.

härten an und meint, daß, seit er dieselbe aufgestellt, sich nichts ergeben hätte, was mit dieser im Widerspruch stände. Man könnte nach den Beobachtungen der genannten Forscher dieselbe höchstens etwas verallgemeinern, da zwischen den Vol.-Veränderungen, welche in der Umwandlungszone stattfinden, und den Wirkungen des praktischen Härtens bei versch. Temp. eine gewisse Beziehung besteht. Die Wirkungen des Härtens scheinen demnach als Resultierende einer Abkühlung betrachtet werden zu müssen, erzeugt durch die Vol.-Veränderungen und die Umwandlungen des Stahls, Veränderungen, deren Wert mit der Erkaltungsgeschwindigkeit sich vergrößert im Verhältnis zum spez. Ausdehnungskoëffizienten, den der Stahl in der Umwandlungszone besitzt. *Tr.*

Georges Charpy. Über die Cementierung des Eisens[1]). — Vf. hat versucht, die Grenze der Cementierung unter versch. Bedingungen zu bestimmen. Als Cemente wurden Graphit, Holzkohle (geglüht oder frisch), rein oder mit Erdalkalicarbonaten gemischt, Tierkohle, Leuchtgas, CO, Cyan und CNK geprüft. Es zeigte sich, daß die Cementierung durch die Löslichkeit des C in Fe nicht begrenzt wird, welcher Cement auch verwendet und welche Temp. auch eingehalten wird. Unter besonderen Bedingungen, speziell bei niederer Temp., gelingt es, Fe in Eisencarbid umzuwandeln oder unter normalen Bedingungen die unbestimmte Umwandlung des C in Graphit mittels einer begrenzten Fe-Menge zu erreichen. *Tr.*

Léon Guillet. Über die Cementierung von Stahl[2]). — Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Cementierung von Kohlenstoffstahl und speziellen Stahlsorten. Als Cemente wurden benutzt CNK, $K_4Fe(CN)_6$, eine Mischung von $K_4Fe(CN)_6$ und $K_2Cr_2O_7$, Holzkohle, eine Mischung von Holzkohle mit 5 Proz. K_2CO_3, versch. Mischungen von Holzkohle und $BaCO_3$, Leuchtgas und Tierkohle. Die Untersuchungen zeigten, daß die Schnelligkeit des Eindringens von C in Stahl von der Temp., der Zeit und der chem. Rk. abhängig ist, welche der Cement veranlassen kann. Die Löslichkeit des C im Eisen konnte nicht bestimmt werden, doch scheint zuerst ein Gleichgewichtszustand einzutreten, der durch einen späteren Vorgang wieder vernichtet wird. Durch einfache Cementierung erlangen gewisse Nickelstahle dieselbe Härte wie Kohlenstoffstahle durch Cementierung und nachfolgendes Härten. Stahle mit γ-Eisen cementieren sich bei Tempp., bei denen Kohlenstoffstahle keine Veränderung erfahren. *Tr.*

P. Belloc. Freiwillige Entkohlung von Stahl[3]). — Ein Stahl wird bekanntlich entkohlt, wenn man ihn bei einer über 800° liegenden Temp. hält. Man kann die versch. Phasen dieser Entkohlung mit der thermoelektrischen Methode mittels eines Stahl-Platin-Paares verfolgen. Vf. hat nun festzustellen versucht, ob die Entkohlung jedesmal über 800° eintritt, wenn man auch verschiedene Stoffe anwendet, in die man den Stahl taucht. Welche Gase man auch als umgebende Stoffe anwendete, die Entkohlung trat immer ein, selbst in H. Im Vakuum verflüchtigt sich auch etwas Fe, es bleibt mattgraues, weiches

[1]) Compt. rend. 136, 1000—1002. — [2]) Daselbst, S. 1319—1321. — [3]) Daselbst, S. 500—501.

und gegen Härten unempfindliches Fe zurück. Treibt man jedoch erst bei 550° die eingeschlossenen Gase aus dem Fe aus, so tritt dann, wenn man auf 800° erhitzt, keine Entkohlung ein, die Entkohlung hängt mit der Ggw. der eingeschlossenen Gase zusammen. Bei Abwesenheit dieser Gase tritt keine Entkohlung ein, sondern es kann sogar infolge der Verflüchtigung des Fe eine Anreicherung an C erfolgen. Zu diesem Zwecke muß man 60 Std. auf 550° und dann 10 Std. auf helle Kirschrotglut erhitzen. *Tr.*

G. Belloc. Entkohlung von Stahl und dünnen Metallblättchen durch Verdampfen im Vakuum[1]). — Die eingeschlossenen Gase sind notwendig, um die Entkohlung zu veranlassen. Es ist jedoch hierzu noch, um die Entkohlung fortzuführen, eine elektrische und chem. Energie nötig. Die Gase spielen auch noch eine andere Rolle, sind sie entfernt, so vermindert sich der elektr. Widerstand um 12 Proz. In Abwesenheit solcher Gase tritt eine Entkohlung nicht ein, operiert man im Vakuum, so verflüchtigt sich Fe in beträchtlicher Menge (20 Proz.). Diese Nichtentkohlung ist somit von einer Kohlenstoffanreicherung begleitet, da Fe sich verflüchtigt, C hingegen zurückbleibt. Um das Fe zu verflüchtigen, ist eine kalte Wand nötig, es läßt sich deshalb diese Erscheinung in einem äußerlich erhitzten Rohr nicht ausführen. Eine dünne Oxydschicht verzögert sie, Spuren von H erleichtern sie. Diese Erscheinung kann man auch bei anderen Metallen (Ni, Ag, Cu) wahrnehmen. Bringt man unter solchen Umständen in den Ballon eine Glasplatte, so bedeckt sich diese mit einer dünnen Metallschicht, die bei Ni kastanienbraun, bei Ag blau und bei Cu bronzegrün durchscheinend ist. *Tr.*

F. Wüst. Veränderung des Gußeisens durch anhaltendes Glühen[2]). — Um diese Veränderungen festzustellen, hat Vf. das Material von versch. Stellen einer Ölgasretorte analysiert. Es zeigte sich, daß zuerst eine Aussaigerung festen C stattfindet, und daß er dann durch die oxydierenden Feuerungsgase vergast wird. Die Vorgänge sind dieselben wie bei dem früher angewandten Glühfrischverfahren. Auch das Fe unterliegt der Oxydation, ob die sonstigen Begleiter des Fe, Si, Mn und P eine Oxydation erfahren, war aus dem analytischen Material nicht zu ersehen. S war um so mehr angereichert, je mehr die Teile der Retorte dem Feuer ausgesetzt waren und zwar rührt dieses Plus an S vom Brennstoffe her. SO_2 und glühendes Fe geben FeS und Fe_3O_4. Ist die Auffassung die richtige, daß nur die ausgeschiedene Temperkohle der Vergasung unterliegt, nicht aber der sog. geb. C, so folgt hieraus, wie man ein Material für feuerbeständigen Guß zu bereiten hat, um die Aussaigerung des C zu erschweren. Da hoher Mn-Gehalt offenbar verzögernd auf die Entstehung der Temperkohle wirkt, so würde demnach ein feinkörniges Gußeisen mit 1 bis 1,2 Proz. Mn der Zerstörung durch oxydierende Gase den größten Widerstand entgegensetzen. *Tr.*

J. E. Stead. Die Abscheidung und Wanderung fester Substanzen in Legierungen und in Stahl unterhalb der kritischen Punkte[3]). —

---

[1]) Compt. rend. **136**, 1321—1322. — [2]) Stahl **23**, 1136—1138. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 340—346.

Kühlt man eine Legierung von Eisen und Phosphor langsam unter den eutektischen Punkt ab, so nimmt die Masse eine wabenähnliche Struktur an, indem einzelne Teilchen der Komponenten auf Kosten der anderen an Umfang zunehmen, ähnlich wie aus einer Lsg. abgeschiedene Kristalle infolge der „kristallinischen Anziehung" durch ihr Wachsen das Entstehen von neuen Kristallen verhindern. Für die Vorgänge unterhalb des eutektischen Punktes (Auftreten „sekundärer eutektischer Punkte") studierte Vf. das Verhalten einer Eisenlegierung, die 2 Proz. Phosphor und etwas Kohle enthielt. Die mikroskopische Untersuchung ergab eine Wanderung der beiden Komponenten der eutektischen Mischung, Eisenphosphid, PFe_3 und Phosphoferrit, die durch eine vollständige Änderung der Struktur charakterisiert war. Stahl mit 0,47 Proz. Kohle zeigt beim Abkühlen die graue Farbe des Perlits. Beim Erhitzen auf 690° wird er infolge des Auftretens von Cementit hell. Man kann einen hellen Streifen an der dieser Temperatur entsprechenden Stelle erhalten, wenn man einen Stahlstreifen am einen Ende auf 900° erwärmt, am anderen kalt läßt. Hiermit hängt das Weichmachen des Stahles zusammen, wenn man ihn entweder längere Zeit auf 590 bis 690° erhitzt oder beim Abkühlen der geschmolzenen Masse langsam dieses Intervall passieren läßt. Die Struktur der verschiedenen Proben wird an der Hand mehrerer Abbildungen erläutert. *W. H.*

Stead. Die angebliche Diffusion des Siliciums in das Eisen[1]). — In diesem Vortrage bespricht Vf. die von Lebeau und Moissan gemachte Annahme, daß Si bei Schweißhitze in Fe diffundiere. Als Vf. nun Si-Pulver zum Einbetten von Eisen- und Stahlprismen verwandte, um obige Annahme experimentell zu prüfen, schien es zwar anfangs, als ob Si in die Masse eingedrungen sei, doch ergab eine genauere Prüfung, daß die Vereinigung der beiden Elemente in geschmolzenem Zustande eingetreten war und die Legierung die ursprüngliche Form des eingebetteten Prismas eingenommen hatte. In einem besonderen Falle, wo Fe nur zum Teil geschmolzen war, hatte die äußere Schicht des ungeschmolzenen Teiles selbst bei 1100 bis 1200° Si nicht aufgenommen. In fein gepulverten, innig gemischten Materialien hält jedoch Vf. eine Diffusion von Si bei 1000° nicht für ausgeschlossen. *Tr.*

Léon Guillet. Über die Konstitution und die Eigenschaften der Siliciumstahle[2]). — Es wurden einige Sorten von *Siliciumstahlen* mikroskopisch und mechanisch untersucht. — Nach dem mikroskopischen Befund lassen sich drei Gruppen unterscheiden: 1. Stahle, deren ganzer Kohlegehalt gebunden ist, mit 0 bis 5 Proz. Si. — 2. Stahle, deren Kohlegehalt z. Tl. gebunden, z. Tl. als Graphit vorhanden ist, mit 5 bis 7 Proz. Si. — 3. Stahle, deren gesamter Kohlegehalt als Graphit vorhanden ist, mit mehr als 7 Proz. Si. — Die mechanische Prüfung ergab, daß nur die Stahle mit weniger als 5 Proz. Si praktisch verwendbar sind; diese zeigen nach dem Härten einen größeren Widerstand gegen Schlag als vorher; der Widerstand ist relativ höher für Stahle mit hohem Kohlegehalt. — Wahrscheinlich existieren zwei Lsgg. von Si in Fe: 1. die Lsg. Fe–Si; 2. die Lsg. $Fe-Fe_2Si$. *Kpl.*

---

[1]) Stahl **23**, 701. — [2]) Compt. rend. **137**, 1052—1054.

Theodor Naske. Zur Kenntnis der Formen des Siliciums im Eisen[1]). — Diese Arbeit enthält Untersuchungen über die Löslichkeit der Ferrosilicide in versch. Lösungsmitteln. a) Verd. H_2SO_4, b) verd. HNO_3, c) Einw. von Ammoniumkupferchlorid, d) Einw. von HF und KOH, sowie über das Verhalten dieser Legierungen gegen S beim gel. Erwärmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind kurz die folgenden: Im Hochofen erzeugte Eisensiliciumlegierungen enthalten Si hauptsächlich als Fe_3Si. Bei manganreichen Legierungen wird Fe teilweise durch Mn ersetzt. In Eisensiliciumlegierungen tritt bei Fe-Überschuß mit einer Molekel des Fe_2Si eine entspr. Anzahl Fe-Atome zu einer kompl. Mol. zusammen. Überschüssiges Si wird beim Entstehen solcher kompl. Verb. in der Lsg. in elementarer Form abgeschieden. Das Silicid Fe_3Si ist in den für Fe-Sorten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Durch die erhöhte Anzahl der Fe-Atome, welche mit dem Silicid in Verb. treten, wird die Löslichkeit befördert, verringert wird sie durch Mn. Im elektrischen Ofen bereitete Silicide enthalten Si in Form der Silicide Fe_2Si, $FeSi_2$ und $FeSi_3$, je nach dem Verhältnis und der Temperatur. Diese Silicide sind alle schwer- bzw. unlöslich. Überschüssiges Si scheidet sich in der Legierung in elementarer Form (Si β) ab. Dasselbe ist indifferent gegen Lösungsmittel und wird von S nicht angegriffen. *Tr.*

F. Wüst und A. Schüller. Neue Beobachtungen über den Einfluß von Silicium und Kohlenstoff auf den Schwefel im Eisen[2]). — Es wurden Schmelzungen aus möglichst reinem Fe, chem. reinem FeS und Ferrosilicium (80,3 Proz. Si) im bedeckten Graphittiegel vom Vf. ausgeführt. Nach dem Einsatze des Ferrosiliciums trat SiO_2 auf und außerdem entstand bei Schmelzungen mit höherem Si-Einsatze ein gelber Körper, der alle Eigenschaften von Siliciumsubsulfid (SiS) zeigt. Die Versuche zeigten ferner, daß Si als Entschweflungsmittel wirkt, praktisch aber eine Bedeutung nicht besitzt. Es wurde nun, um die Schwefelsiliciumverb. rein zu erhalten, unter sorgfältigem O- und H_2O-Abschluß gearbeitet. Die Schmelzungen wurden mit ungefähr gleichen Teilen Ferrosilicium (80,3 Proz. Si) und FeS in reinem, trockenem N-Strome vorgenommen. Es sammelte sich hierbei der gelbe Beschlag in den Vorlagen und erwies sich derselbe identisch mit dem von Colson dargestellten Siliciumsubsulfid (SiS). Man hatte bisher die Vermutung ausgesprochen, daß, wenn C und S beide in größerer Menge im Fe enthalten sind, sich dieselben teilweise als CS_2 verflüchtigen. Als Vf. nun diese Hypothese experimentell prüfte, ergab sich diese als falsch. Es hat vielmehr Fe große Neigung einerseits C, andererseits S bis zu einem gewissen Sättigungsgrade aufzunehmen. Tritt nun neuer S hinzu, so drängt er aus dem Fe den C hinaus. Gelangt S nicht als solcher, sondern als FeS zur Anwendung, so bilden sich, da hochgekohltes Fe sich mit FeS nur schlecht legiert, zwei Schichten bei der Schmelzung, von denen die eine Fe mit einem gewissen S-Gehalt und dem für diesen erreichbar höchsten Maße an C-Gehalt, die andere FeS mit nur sehr wenig C darstellt. Kohlenstoff wirkt nicht direkt auf den S im Fe entschwefelnd. *Tr.*

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 481—483. — [2]) Stahl 23, 1128—1133.

Albert Sauveur. Über den industriellen Wert der Mikrographie[1]). — Es wird die bekannte Mikrostruktur von Eisensorten verschiedenen Kohlegehaltes erörtert und dargelegt, daß man mit Hilfe des Mikroskopes an Hand dieser Erscheinungen in der Lage ist, die technisch wichtigsten Eigenschaften von Stahl und Eisen zu beurteilen auch dort, wo die chemische Analyse im Stiche läßt. *Kpl.*

Wm. Ramsay. Neue Ätzflüssigkeit für Mikrometallurgie[2]). — Um die Übelstände, die Ammoniak speziell bei Cu-Legierungen infolge von sek. Rkk. aufweist, zu vermeiden, hat Vf. H_2O_2 zum NH_3 gefügt. Die Rk. ist dann sehr energisch und in wenigen Sekunden bzw. Minuten beendet, während beim Ätzen mit bloßem NH_3 die Rk. sehr langsam von statten geht. Vf. taucht das zu ätzende Material in mehr oder weniger verd. NH_3 ein und gibt dann nach und nach H_2O_2 mittels der Pipette hinzu. Die kristallinischen Facetten und Ecken der Bestandteile sind dann sehr bestimmt, oft schön differenziert in verschiedenen Färbungen. *Tr.*

A. Gwiggner. Titerbestimmung der Permanganatlösung für die Eisenanalyse mit Ferrocyankalium als Urmaß[3]). — Vf. macht zunächst auf die Schwierigkeiten aufmerksam, welche man bei Einstellung der $KMnO_4$-Lsg., die zur Reinhardtschen Fe-Titration dienen soll, zu vermeiden hat. Er verweist deshalb auf das $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ mit 13,24 Proz. Fe zur Titerstellung. 4 g desselben werden mit 50 ccm Königswasser zersetzt, die Lsg. eingeengt, mit wenig HCl der Rückstand aufgenommen, mit 10 ccm H_2SO_4 (1:1) verdampft, mit 10 ccm H_2O nach dem Abkühlen aufgeschlemmt und mit 15 ccm HCl bei Kochhitze gelöst. Schließlich titriert man in bekannter Weise nach Reinhardt. Die Reduktion mit $SnCl_2$ verläuft unter allen Umständen glatt und die Resultate sind sehr genau. Wird nach dem schwachen Anröten der auf etwa $1\frac{1}{2}$ l verdünnten, stark schwefels. Mangansulfat-Phosphorsäurelsg., die mit $SnCl_2$ reduzierte, mit $HgCl_2$ versetzte Fe-Lsg. übergespült und dann titriert, so kann infolge der Oxydation von $FeCl_2$ leicht ein zu niedriges Resultat erhalten werden. Spült man jedoch erst über, wenn das aus der Bürette ausfließende $KMnO_4$ eine dunkelrote Schutzdecke gebildet hat, so ist eine solche Oxydation ausgeschlossen. Alle Titrationen müssen unter genau gleichen Umständen ausgeführt werden. Auch der mit $HgCl_2$ wegzunehmende $SnCl_2$-Überschuß betrage nur wenige Tropfen und sei stets derselbe. *Tr.*

W. M. Gardner, B. North und A. R. Naylor. Methoden zum Einstellen von Kaliumpermanganat und der Gebrauch dieser Substanz bei der volumetrischen Eisenbestimmung[4]). — Aus gereinigtem $KMnO_4$ läßt sich eine genaue Lsg. bereiten. Zum Einstellen derselben kann man reines Ammoniumoxalat, Oxalsäure oder Ferroammonsulfat verwenden. Ammoniumoxalatkristalle müssen direkt verwertet werden, da sie sonst nach dem Pulvern und Trocknen allmählich ihr Kristallwasser verlieren. Löst man reines Ferroammonsulfat in sehr verd. Säure, so bleibt die Lsg. 24 Stunden haltbar. Bei der Fe-Bestimmung in einer Handelsprobe von Fe stellt man am besten mit Blumendraht

[1]) J. Frankl. Inst. 155, 273—281. — [2]) Chem. News 87, 291. — [3]) Stahl 23, 260—261. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 731—733.

ein, doch muß der graphitische C vor der Titration durch Filtrieren entfernt werden. Zur Reduktion von Ferrisalzen muß reines Zn genommen werden, da sonst große Fehlerquellen bei der nachherigen Titration mit $KMnO_4$ entstehen. Die Titration mit Oxalsäure führt man am besten bei 60° aus. Beim Lösen von Ferroammonsulfat verwendet man gekochtes dest., mit H_2SO_4 schwach angesäuertes H_2O. *Tr.*

A. Skrabal. Kritische Studien zur Methode der titrimetrischen Eisenbestimmung mittels Permanganat[1]). — Das von Marguerite 1846 beschriebene Verfahren weist zuweilen große Differenzen in den Analysenresultaten auf. Vf. sucht die möglichen Fehlerquellen vom Standpunkte der neueren Forschungsresultate zu erklären und prüft, ob in der Titriermethode, in dem angew. Reduktionsmittel oder in der Urtitersubstanz eine Fehlerquelle liegt. Bei der Prüfung der Titrationsmethode zeigte sich, daß bei der Oxydation des Ferrosalzes mit $KMnO_4$ ein Eisenprimäroxyd sich bildet. Dasselbe ist imstande, Acceptoren, welche unter gleichen Bedingungen von $KMnO_4$ nicht angegriffen werden, zu oxydieren. Ein solcher Acceptor ist HCl. Das Wirksame des Primäroxyds ist sein Kation und das der HCl das Chlorion. Die Chlorentw. kann durch Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ noch erhöht werden. Den Mehrverbrauch an $KMnO_4$ mindert man herab 1. durch Titration in schwach saurer oder alkalischer Lsg.; 2. durch Anwendung von Salzen, welche die Konz. der Cl-Ionen wie diejenige der Kationen des Eisenprimäroxydsalzes herabdrücken (Sulfate); 3. durch Anwendung von Salzen, die sich mit dem Eisenprimäroxydsalz umzusetzen vermögen ($MnSO_4$). Außer HCl sind auch Subst., die als Acceptoren wirken können, zu vermeiden. In schwefels. Lsg. ist bei der Titration für großen H_2SO_4-Überschuß zu sorgen. Es werden dann in der Arbeit die Reduktionsmittel und die Urtitersubstanzen besprochen. Als bestes Reduktionsmittel wird $SnCl_2$ empfohlen, doch ist auch hier ein Überschuß desselben auf ein Minimum zu beschränken. Vf. sieht die $KMnO_4$-Methode für eine mehr oder weniger empirische an, es müsse daher Titration und Titerstellung unter gleichen Bedingungen erfolgen. Zur raschen Titerstellung eignet sich am besten Eisendraht von bekanntem Gehalt, der bei der Titrationsmethode nach Reinhardt dem C-Gehalte entsprechend korrigiert werden muß. Der Eisendraht wird in H_2SO_4 gelöst, man oxydiert mit etwas $KMnO_4$ den Rest der Carbide und reduziert dann mit Zn. Besprochen wird auch die etwaige Verunreinigung von elektrolytisch abgeschiedenem Eisen. *Tr.*

Alexander Classen. Zur Titerstellung des Kaliumpermanganats[2]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Skrabal[3]), in der die Titerstellung mittels elektrolytisch gefällten Eisens einer Kritik unterworfen wird, teilt Vf. mit, daß selbst bei hoher Spannung (7 bis 8 Volt) durchaus C-freies Fe erhalten wird, wenn die Reduktion rechtzeitig unterbrochen wird. Die Abscheidung von Kohle bei Fortsetzung der Elektrolyse sei ausschließlich auf eine Reduktion des Kohlensäurerestes (Elektrolyt enthält Ammoniumcarbonat und Hydrocarbonat) zurückzuführen. Anwesenheit von Oxalsäure und Höhe der Spannung habe

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 359—405. — [2]) Daselbst, S. 516—518. — [3]) Daselbst, S. 359.

damit nichts zu tun. Skrabal habe eben ungünstige Bedingungen gewählt. *Tr.*

A. Skrabal. Zur Titerstellung des Kaliumpermanganats [1]). — Es ist ja vielleicht nach Classens Vorschrift unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln möglich, „reines Fe" darzustellen, doch müsse Classen diese Maßregeln endgültig feststellen, ehe Vf. die Brauchbarkeit solches Fe als Titersubstanz anerkennen könne. *Tr.*

Lehnkering. Titerstellung von Permanganatlösungen [2]). — Ledebur hat sich gegen die Behauptung des Vfs., daß der Wirkungswert von metallischem Fe bei der Titerstellung von $KMnO_4$-Lsg. 100 Proz. übersteigen könne, wenn das unter Luftabschluß in H_2SO_4 gel. Fe ohne weiteres zur Titerstellung benutzt werde, gewendet. Vf. zeigt nun, daß im rheinisch-westfälischen Industriebezirk man dies schon seit langer Zeit erkannt und demgemäß abgeändert hat, daß man die schädlichen Einflüsse der Beimengungen im Draht durch Oxydation und nachfolgende Reduktion beseitigt. Auch Treadwell sowie Lunge berichten in der Literatur hierüber. Bei einer Titerstellung nach Ledebur würde in einem 65 proz. Eisenerz $^4/_{10}$ Proz. Fe zu wenig gefunden werden, was bei Dampferladungen von 4000 t einen Verlust von 500 Mk. für den Verkäufer ausmache. *Tr.*

Schwenkenbecher. Über die colorimetrische Bestimmung des Eisens [3]). — Eine Reihe der Krüßschen Angaben ist vom Vf. mit dem Spektrophotometer von v. Hüfner nachgeprüft worden. Es zeigte sich, daß bei der Eisenrhodanverb. die Farbenintensität nicht proportional dem Fe- oder Rhodangehalt der Lsg. ist. Eisenrhodanid zersetzt sich so schnell, daß sich mittels des Spektrophotometers schon während der schnell ausgeführten Untersuchung die Zersetzung nachweisen läßt. Vf. ist daher auch der Ansicht von Krüß, daß eine einwandfreie, quantitative, colorimetrische Fe-Bestimmung mit der Rhodanrk. sich nicht erzielen läßt. *Tr.*

E. Rupp. Die Jodometrie von Ferrosalzen [4]). — Vf. hat die bekannte jodometrische Methode, bei der Eisenoxydsalze aus Jodiden Jod frei machen, indem sie in Eisenoxydulsalze übergehen, im umkehrbaren Sinne geprüft, um so zu einer jodometrischen Bestimmungsweise von Ferrosalzen zu gelangen, bei der der störende Einfluß der Chlorionen in Wegfall kommt. Es war notwendig, daß die Reaktionsgemische fortgesetzt jodwasserstofffrei erhalten werden. Es zeigte sich, daß eine Ferrisalzlsg., die mit Natriumkaliumtartrat bzw. CH_3COONa versetzt war, aus JK kein J abscheidet. Als zweckmäßigste Arbeitsweise gibt Vf. die folgende an. Übersch. Jodlsg. wurde in einer Stöpselflasche mit einer konz. wässerigen NaK-Tartratlsg. sowie einem entsprechenden Vol. der neutralen oder annähernd neutralisierten Ferrosalzlsg. versetzt und nach drei bis fünf Stunden Stehen bei Zimmertemp. unter Ausschluß von Licht titriert man mit Thiosulfat zurück. Durch Zusatz von $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. überzeugt man sich an der austitrierten Probe, daß kein Ferrosalz mehr vorhanden ist. Um in Gemischen von Ferro- und Ferri-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 741—744. — [2]) Stahl **23**, 63—64. — [3]) Deutsch. Arch. f. klin. Med. **75**, 481—486; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 996. — [4]) Ber. **36**, 164—166.

salz die Fe-Mengen jodometrisch zu bestimmen, wurde erst das Ferrosalz in beschriebener Weise bestimmt und nach Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz mit $KMnO_4$ die Gesamtmenge des Ferrisalzes jodometrisch ermittelt. *Tr.*

R. B. Riggs und E. S. Merriam. Notiz über die Wirkung des gebundenen Kohlenstoffs im Eisen auf die Zinnprobe [1]). — Die bekannte Zinnprobe beruht auf der reduzierenden Wirkung des $SnCl_2$ gegen $HgCl_2$. Wenn Eisen zur Reduktion des Zinns benutzt wird, so darf es nach Vff. keinen zu hohen Betrag an gebundenen C enthalten, da sonst eine falsche Rk. eintritt. Durch blinde Versuche wurde festgestellt, daß, wenn Fe 0,2 Proz. geb. C enthält, seine salzsaure Lsg. mit $HgCl_2$ eine sehr wahrnehmbare wolkige Trübung, in einigen Fällen sogar Fällungen zeigt. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus dem Carbid durch HCl-Einw. entstehen, scheinen die Ursache solcher Fällungen zu sein. Werden solche Lsgg. vorher erhitzt, bis sie geruchlos sind, so tritt keine Fällung ein. Die Niederschläge bestanden aus HgCl, es kann mithin bei Anwendung von Fe, das einen starken Kohlenwasserstoffgeruch beim Lösen in Säure aufweist, eine irrtümliche Rk. eintreten, wenn man solches Fe als Reduktionsmittel bei Zinnsalzen verwendet. *Tr.*

A. Wencelius. Zur Analyse der „Minettes" genannten Eisenerze [2]). — Bei 30 Analysen dieser Lothringer Eisenerze wurden 2,3 bis 25,3 Proz. SiO_2, 11,4 bis 41,5 Proz. Fe und 5,6 bis 41,3 Proz. CaO erhalten. Die Summe dieser drei Bestandteile beträgt meist 57 Proz. und bewegt sich nur zwischen 55 und 59 Proz. Zur Analyse erhitzt man 2,5 g Substanz mit HCl (1,19), trennt vom Ungelösten, wäscht den Rückstand, schmilzt ihn mit Na_2CO_3, löst in HCl und vereinigt beide Lsgg. Die SiO_2 wird in bekannter Weise abgeschieden und in dem auf 500 ccm aufgefüllten Filtrat Al_2O_3 nach Reinhard, CaO nach Campredon ermittelt. Zur Al-Bestimmung werden 100 ccm auf 500 ccm verdünnt und mit NH_3 neutralisiert. Nach dem Ansäuern mit 4 ccm konz. HCl setzt man unter starker Bewegung 20 ccm einer 10%igen Natriumphosphatlsg. hinzu, alsdann 50 ccm $Na_2S_2O_3$-Lsg. (20%ig) und 15 ccm Eisessig. Nachdem genau 15 Minuten zum Sieden erhitzt ist, wird filtriert, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Niederschlag von Al-Phosphat enthält 41,847 Proz. Al_2O_3. Für die Ca-Bestimmung fällt man Fe + Al + Mn mit Br-Wasser und NH_3 und wiederholt diese Fällung, da sonst CaO mit in den Niederschlag eingeht. Man kann in diesem Niederschlage P_2O_5 bestimmen, da die obigen Erze Calciumtriphosphat enthalten. *Tr.*

R. List. Zur Analyse von Schwefelkies und Abbrand [3]). — Zur S-Bestimmung im Kies wird letzterer mit Natriumsuperoxyd zusammengeschmolzen und die Schmelze in Wasser aufgenommen. Nach dem Abstumpfen des freien Alkalis mit Säure filtriert man das $Fe(OH)_3$ und bestimmt im Filtrat hiervon die H_2SO_4. Diese abgekürzte Methode läßt sich nur dann ausführen, wenn größere Mengen von Sulfaten der Erdalkalien oder des Bleies abwesend sind, da man sonst leicht 0,3 bis

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 876—877. — [2]) Rev. génér. d. Chim. pure et appl. [5] 6, 400—403; Ref. Chem. Centr. 74, II, 1391. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 414—417.

0,4 Proz. zu hohen S-Gehalt findet. Zur obigen Schmelze bedient man sich eines Eisentiegels. Bei der As-Bestimmung im Kies schmilzt man letzteren mit Na_2O_2, wodurch As in Arsensäure übergeführt wird und titriert nach der Überführung in arsensaures Silber mit Rhodanammonlösung. Zur Cu-Bestimmung röstet Vf. den Kies zunächst ab, SO_2 entweicht und das gebildete Fe_2O_3 verbleibt als lockeres Pulver. Der ganze Röstanteil wird dann mit konz. HCl gelöst, die Lsg. filtriert, mit soviel NH_3 das Filtrat versetzt, daß sich etwas bas. Eisenoxydsalz abscheidet. Letzteres löst man wieder durch SO_2, erhitzt zum Kochen und fällt mit Rhodanlsg. alles Cu. Aus dem Filtrat von Kupferrhodanür scheidet sich zuweilen etwas $PbSO_4$ ab. Das Kupferrhodanür zersetzt man mit H_2SO_4 und HNO_3, trennt von etwas $PbSO_4$ und bestimmt dann Cu auf elektrolytischem Wege. Zur Cu-Bestimmung im Abbrand glüht man denselben mit $NaHCO_3$ eine Stunde lebhaft, löst dann in HCl und verfährt im Übrigen wie beim Kies. Durch genannte Manipulation wird Fe_2O_3 ll. in konz. HCl. *Tr.*

Karl Daniel und Hans Leberle. Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon[1]). — Rivot hat eine Methode zur Best. des Fe neben Al empfohlen, die darin besteht, daß man den Gewichtsverlust ermittelt, den das gewogene Oxydgemisch bei der Reduktion im H-Strome erfährt. Diese von dem genannten Autor auch zur Trennung von Fe_2O_3 und ZrO_2 vorgeschlagene Methode haben Vff. auf ihre Genauigkeit kontrolliert. Sie haben zu diesem Zwecke eine systematische Untersuchung über das Verhalten von versch. $Fe_2O_3 . ZrO_2$-Gemischen bei der Reduktion im H-Strome ausgeführt und zeigen, daß die Größe der Fehlbeträge mit abnehmendem Zr-Gehalt der Gemische einem Minimum zustrebt, daß aber der erlangte Genauigkeitsgrad selbst bei 50 äqu. Fe : 1 äqu. Zr nur bescheidenen Anforderungen genügt. Im zweiten Teile ihrer Arbeit wenden sich Vff. gegen eine Mitteilung[2]), die von Gutbier und Hüller über das gleiche Problem inzwischen erschienen ist und zu Resultaten führt, die in auffallendem Gegensatze zu denjenigen der Vff. stehen. Es wird versucht, die Ursachen dieser Divergenz zu ermitteln oder wenigstens Vermutungen darüber anzustellen. *Tr.*

A. Gutbier u. C. Trenkler. Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot. Entgegnung an die Herren Karl Daniel und Hans Leberle[3]). — Vff. zeigen auf Grund von analytischen Belegen, daß die Methode sich bei Eisenzirkongemischen als recht brauchbar erweist, wenn nur die nötigsten analytischen Maßregeln in genügender Weise Berücksichtigung gefunden haben. *Tr.*

Karl Daniel. Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot. Erklärung an Herrn A. Gutbier[4]). — Vf. führt die Analysenresultate der genannten Autoren, die im Durchschnitt einen Fehler von nur 0,018 mg aufweisen, an und fühlt sich zu der Frage berechtigt, wie es möglich sei, bei diesen 14 Analysen so genaue Resultate zu erhalten, da bei den in der Entgegnung angeführten Analysen auch nicht annähernd derartig günstige Resultate erzielt worden seien. *Tr.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 393—402. — [2]) Daselbst **32**, 92. — [3]) Daselbst **36**, 302—312. — [4]) Daselbst **37**, 475—476.

George T. Dougherty. Beiträge zur Eisenanalyse[1]). — Bei der S-Bestimmung im Fe nach der Entw.-Methode ergeben sich Verluste von 0,005 bis 0,025 Proz., da ein Teil der S-haltigen Verbb. nicht von der Alkalilsg. absorbiert wird. Walters und Miller hatten dadurch richtige Resultate erzielt, daß sie die Eisenspäne vorher in einem Porzellanrohre unter Überleiten von nicht oxydierendem Gase erhitzten. Denselben Zweck erreichte Vf., als er die Späne im Tiegel, der nur lose mit einem Stück Filtrierpapier bedeckt war, 15 Minuten erhitzte. Die zusammenhängenden Späne wurden dann zerkleinert, eine abgewogene Menge in der Gasentw.-Flasche mit HCl zersetzt und der gebildete H_2S in KOH gesammelt. Die Analysen geben gut stimmende Werte. Die Graphitbestimmung durch direkte Wägung führt Vf. so aus, daß er 1 g Späne in 60 g HNO_3 (1,03) löst, 30 Min. lang erhitzt und 5 Min. im Sieden erhält, die umgerührte Probe durch einen Gooch-Tiegel filtriert, der eine vorher getrocknete und gewogene Filtrierpapierscheibe enthält; nach dem Sammeln wäscht man nacheinander mit verd. HNO_3, H_2O, 10- bis 15 %iger KOH, H_2O, heißer, verd. HCl, H_2O, Alkohol, Äther. Den Gooch-Tiegel trocknet man dann eine Stunde bei 120°, wägt, verascht den Inhalt, wägt von neuem und erhält den Graphitgehalt, wenn man die Differenz mit 0,96 multipliziert. KOH dient zum Entfernen von SiO_2, Filtrierpapier wird angewandt, weil Graphit auf Asbest schlecht verbrennt. Nach Shimer müssen Gußeisenspäne, die zur Graphitbest. dienen sollen, mit Alkohol befeuchtet werden, wenn man sie aufhebt, da sonst der Graphit- und somit auch der Ges.-C-Gehalt beständig abnimmt. Alle zur C-Bestimmung benutzten Lsgg. von Kaliumkupferchlorid regeneriert Vf., indem er sie 5 bis 10 Min. unter Zusatz starker HCl und $KClO_3$ kocht und dann durch Asbest filtriert. Nach fünf- bis sechsmaliger Regenerierung muß man sie wegschütten. Bei der Mn-Bestimmung in Eisen und Stahl enthält die $KMnO_4$-Lsg. 3,90 g in 2 l, 1 ccm = 0,0010 g Mn. Bei Gußeisen erhitzt man 1 g Späne mit 20 ccm HNO_3 (1,13), bei Stahl mit 15 ccm (1,2), alsdann kocht man ziemlich weit ein, kühlt ab, verd., setzt ZnO-Suspension hinzu, läßt absitzen, filtriert, kocht auf und titriert. Die $KMnO_4$-Lsg. wird auf einen Stahl, dessen Mn-Gehalt gewichtsanalytisch ermittelt ist, eingestellt. Übertitrierte Proben verarbeitet Vf. nach dem Verfahren von Dubois und Mixer. *Tr.*

Fritz Lürmann jr. Bestimmung des Gehaltes an Sauerstoff in Flußeisen und Stahl[2]). — Vf. weist darauf hin, daß O-Gehalt im Flußeisen namentlich bei härteren Qualitäten schädlich, ein Gehalt über 0,15 Proz. beim Walzen unheilvoll sei. Häufig glaube man, daß der S-Gehalt an solchem Verhalten schuld sei; das ist aber z. B. bei dem vielfach bei Walz- und Schmiedearbeit versagenden Ferromangan und Ferrosilicium, das normalen S-Gehalt zeigt, nicht der Fall. Daß Flußeisen von 50 bis 55 kg Festigkeit gegen S so empfindlich sei, beruhe wahrscheinlich auf der Steigerung des schädlichen Einflusses des O bei wachsender Härte. Mit diesen und noch weiteren angeführten Beispielen zeigt Vf., wie notwendig sich eine handliche, einwandfreie O-Be-

[1]) Iron Age 1902, S. 69; Stahl **23**, 189—190. — [2]) Stahl **23**, 754.

stimmung mache. Die übliche Methode des Glühens von Fe im H-Strome sei nicht ausreichend. *Tr.*

Franz Wald. Neuer Apparat zur Sauerstoffbestimmung im Eisen und anderen Metallen mittels Wasserstoffs[1]). — In ein rahmenförmig gestaltetes Rohr aus Bergkristallglas, das mit einem Tubus versehen ist, bringt man die Metallspäne (10 bis 20 g), macht das Rohr luftleer, läßt trockenes H-Gas eintreten und wiederholt diese Manipulation mehrfach, um aus dem Rohre alle Luft und Feuchtigkeit auszutreiben. Es wird dann das Rohr erhitzt und der H_2O-Dampf nach seiner Kondensation zur Wägung gebracht. Zur Vermeidung von Fehlerquellen wird die H_2O-Kondensation dadurch bewirkt, daß das Rohr in H_2O von $+ 4^0$ gebracht wird. Hat sich dann in einem mit dem Bergkristallrohre verbundenen Rohre der Hg-Faden bis zu einer bestimmten Marke eingestellt, so braucht man jetzt das Rahmenrohr nur noch in H_2O von 100^0 einzutauchen, um aus der durch die Tension des H_2O-Dampfes bedingten Verschiebung des Hg-Fadens eine direkte Ablesung zu ermöglichen. Bei einer an den Vortrag sich anschließenden Diskussion bemerkt Vf., daß H_2S oder Kohlenwasserstoffe die Resultate nicht beeinflussen. *Tr.*

A. Kleine. Neuerungen im analytischen Arbeiten[2]). — *Apparat zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl.* Vf. hat seinen für C-Bestimmungen benutzten App.[3]) abgeändert, um ihn auch für S-Bestimmungen brauchbar zu machen. An diesem App. sind alle Gummidichtungen vermieden und die eingeschliffenen Teile mit einer Kühlvorrichtung versehen, um ein Festsetzen der eingeschliffenen Stellen zu vermeiden. Um ein Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit in die Lösungsfl. zu verhüten, bedient sich Vf. weiterhin noch eines besonderen Absorptionsapp., bei dem die Gase eingeleitet werden können, ohne daß die Fl. herausgedrückt wird. Im Anschluß hieran wird das Arbeiten mit dem App. beschrieben. Das Fe wird mit HCl zersetzt, der H_2S in ammoniakal. Cadmiumlsg. aufgefangen und letzteres unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln nach Zufügen von HCl und Stärkelsg. mit Jodlsg. titriert. Der obige App. wird von Ströhlein u. Co., Düsseldorf, geliefert. 2. *Maßanalytische Arsenbestimmung.* Nach dieser Methode läßt sich auch das Schwefelarsen bestimmen. Man löst es nach dem Filtrieren und Auswaschen in NH_3, gibt obige Cd-Lsg. hinzu, filtriert CdS ab und titriert letzteres mit Jodlsg. *Tr.*

Clarence A. Seyler. Bemerkung über die Bestimmung von Schwefel im Roheisen[4]). — Die bekannte Methode, das Eisen mit Säuren zu behandeln und den H_2S aufzufangen, läßt sich nur bei Stahl verwenden, da man beim Roheisen stets zu niedrige Resultate erhält. Denn im letzteren Falle kann der Schwefel ungelöst zurückbleiben oder er kann in Form von organischen Verbindungen weggehen, welche durch die üblichen Reagenzien nicht gefällt werden. Wenn man das Roheisen jedoch nach einer Angabe von Dougherty erst eine Viertelstunde lang mit voller Bunsenflamme unter etwas Filterpapier glüht, so erhält man nach dieser Methode bessere Resultate. Man erhitzt am besten

[1]) Stahl **23**, 847. — [2]) Chemikerzeit. **27**, 729; Stahl **23**, 780—781. — [3]) Chemikerzeit. **26**, 704. — [4]) Analyst **28**, 97—101.

auf 750°. Die Anwendung von Kalilauge zur Absorption des H_2S gibt zu niedrige Werte. Bessere Resultate erhält man, wenn man die mit Wasserstoff gemischten Gase, welche man durch starke Salzsäure entwickeln muß, durch ein rotglühendes Rohr leitet. Für sehr genaue Zwecke wendet man *Bambers Methode* an, indem man das Eisen (5 g) in 40 ccm starker Salpetersäure löst und 5 g Kalisalpeter hinzufügt. Die Lsg. wird im Platintiegel eingedampft und geglüht, dann mit H_2O aufgenommen, das etwas Soda enthält, und mit HCl angesäuert. Nach nochmaligem Eindampfen wird dann mit H_2O aufgenommen, abfiltriert und in der Siedehitze durch Chlorbaryum gefällt. *M.*

George Auchy. Rasche Bestimmung von Phosphor in Stahl[1]). — Vf. bringt das gelbe Präzipitat mitsamt der Fl. in ein 7 Zoll Probierrohr und gießt nach halbstündigem Stehen und Drehen mittels Zentrifuge die überstehende Fl. ab. Man füllt dann nochmals mit H_2O und wiederholt die obige Manipulation. Der Niederschlag wird dann in Normal-Alkali gelöst und mit Säure nach Handys Methode titriert. Zu der genannten Methode löst man 1 g Stahl in 50 ccm HNO_3 (1,135), kocht die Lsg., fügt etwas $KMnO_4$ hinzu, kocht wieder, entfärbt mit Zucker oder Ferrosulfat, kühlt, gibt 10 ccm starkes NH_3, 50 ccm Molybdänlsg. zu und schüttelt die Mischung in einem Erlenmeyer-Kolben. *Tr.*

Phil. Reimen und J. Meunier. Bestimmung von Phosphor im Ferro-Phosphor durch direkte Fällung mit Magnesiamischung[2]). — 0,2 g des Materials werden in Königswasser gelöst, die Lsg. von SiO_2 befreit und das salzsaure Filtrat (150 bis 200 ccm) mit 50 ccm Citronensäurelsg. (150 g auf 1 l) versetzt. Nach weiterer Zugabe von NH_3 und Magnesiamischung rührt man 5 bis 10 Min. tüchtig mit dem Glasstabe um, filtriert nach 2- bis 4 stündigem Stehen und verfährt sonst in bekannter Weise. *Tr.*

Jos. César. Studien über die Phosphorbestimmung durch Titration des Ammonium-Phosphormolybdats[3]). — Vf. hat bei der P-Bestimmung in Phosphaten und Thomasschlacken bezüglich der sehr glatt verlaufenden Titration des Phosphomolybdatniederschlages folgende Beobachtungen gemacht. Bei der Titration des Niederschlages mußte hinreichend H_2O (150 bis 200 ccm) vorhanden sein und darf man keinen zu großen Alkaliüberschuß verwenden. Die $NaOH$ enthalte 20 g im Liter und sei mittels $Ba(OH)_2$ von CO_2 befreit. Den Niederschlag fällt man am besten zwischen 15 und 20° C, höhere oder niedere Tempp. sind zu vermeiden. Die Molybdänlsg. hat, wenn das Verhältnis von $MoO_3 : HNO_3$ sich auch etwas verschiebt, keinen Einfluß auf die Fällung. Geringe Mengen von anwesender HCl sind ohne Nachteil bei der Fällung. Phosphat oder Thomasmehl (5 g) löst Vf. in 40 ccm HNO_3 (1,2) und 10 ccm HCl und vermeidet die SiO_2-Abscheidung durch Kochen in zu konz. Lsg. Der P-Gehalt im Phosphomolybdatniederschlage wird von den einzelnen Autoren verschieden angegeben (um 3,78 Proz.). Den Niederschlag auf tariertem Filter zu wägen, gehe nicht an. Vf. sammelt ihn in einem Asbeströhrchen, trocknet erst bei 130°, oxydiert event.

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 772—773. — [2]) Stahl **23**, 573. — [3]) Bull. de l'Assoc. Belge de Chim. **16**, 247; Stahl **23**, 572—573.

mit 1 Tr. konz. HNO_3 und erhitzt schließlich bis 170 bis 180° bis zum konst. Gew., wozu 6 bis 7 Stunden Zeit nötig sind. Der getrocknete Niederschlag aus reiner Phosphatlsg. enthielt 3,789 Proz. P_2O_5, der aus Phosphaten 3,819 Proz., der aus Thomasmehl 3,887 Proz. Als beste Form der Pembertonschen Methode empfiehlt Vf. die von den belg. und holländ. Laboratorien angenommene. *Tr.*

Lawrence Dufty. Die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl durch direkte Verbrennung in Sauerstoff [1]). — Die direkte Verbrennung ist neuerdings wieder in Aufnahme gekommen, doch sind gewisse Zusätze für die Stahlspäne empfohlen worden, wenn dieselben sehr klein sind. Diese Zusätze sollen die einzelnen Teilchen trennen, eventuell auch die Oxydation begünstigen, ohne jedoch das Zusammenschmelzen zu einer flüssigen Masse zu veranlassen. Vf. hat nun als solche Zusätze Al_2O_3, ZnO, MgO, CaO, SnO_2, Mn_3O_4 u. s. w. geprüft. Alle geben übereinstimmende Resultate und traten meist nicht in Verbindung, CaO ausgenommen, welches mit Fe eine schmelzbare Schlacke bildet. Vf. hat mit MgO an Stahl, Weiß- und Graueisen verschiedene Versuchsreihen ausgeführt und die Ergebnisse derselben mit denjenigen verglichen, die er durch Behandlung der genannten Materialien mit Kupferchloridchlorammon und nachherige Verbrennung des kohlehaltigen Rückstandes erhielt. Die Resultate sind sehr günstige. Für spezielle Stahlsorten, z. B. solche, die Wolfram oder Molybdän enthalten, dürfte die direkte Bestimmung der einzige richtige Weg sein. Bei großen Mengen von Cr, Mo oder W. fallen die Resultate nach der Kupferchloridmethode meist niedriger aus. Bei der direkten Methode ist es in solchen Fällen zweckmäßig, nur Späne zu verwenden, deren Dicke $^1/_4$ mm nicht überschreitet. Bei einigen solchen Legierungen benutzte Vf. auch Pb_3O_4. Siliciumspiegel verbrennt man ohne Zusatz einfach im O-Strome. Bei Verwendung von MgO oder CaO muß man einen blinden Versuch machen, da diese Materialien leicht CO_2 aus Luft aufnehmen können. Es werden die Einzelheiten der Verbrennung und der Apparate besprochen. Das zur Verbrennung dienende Porzellanrohr ist mit CuO und zur Zurückhaltung S-haltiger Verbb. mit $PbCrO_4$ beschickt. Es folgt dann eine ausführliche Beschreibung der Trockenapparate und Absorptionsapparate. *Tr.*

George Auchy. Die Farbprobe in Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt [2]). — Die Ansichten über diese Methode sind sehr wenig günstig. Vf. zeigt, daß allerdings die Methode, wie sie gewöhnlich gehandhabt wird, nicht zuverlässig ist, da dieselben Späne nicht immer dieselbe Färbung geben. Diese Schwierigkeit könne aber durch zwei nicht allgemein bekannte Vorsichtsmaßregeln umgangen werden. Erstens müsse man 1 g nehmen und zweitens muß die Säure vor dem Gebrauche eiskalt durch Eintauchen in ein mit Eis gekühltes Becherglas gemacht werden. Auch muß das Proberohr rasch und stark 1 Min. in einem Becherglas mit Eiswasser bewegt werden, bevor man es in das mit kaltem W. gefüllte Wasserbad bringt. Indessen sind die Resultate nicht so genau wie bei der Verbrennungsmethode. Von 50 Proben mit hohem C-Gehalt stimmten bei 48 Proben meist bis auf 0,03 Proz. die Resul-

---

[1]) Chem. News **87**. 289—291. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 999—1000.

tate nach der Farbmethode mit denjenigen der Verbrennungsmethode überein. *Tr.*

Rudolf Fried. Die Anwendung von Flußsäure in Eisenhüttenlaboratorien[1]). — Ein Zusatz von Flußsäure zu der als Lösungsmittel dienenden Säure wurde beim Aufschließen des Materials behufs der Bestimmung von P, Mn, Fe und des Graphits, sowie bei der Phosphorbestimmung in gewönlichen Roheisensorten und bei der Schlackenanalyse angewandt. Wenn ein größerer Überschuß an Flußsäure vermieden wird, so wird die Haltbarkeit der Gläser, in denen man die Aufschließung vornimmt, kaum beeinflußt. *Tr.*

Hj. Lidholm. Zur Analyse von Ferrosilicium[2]). — Vf. hat für hochprozentiges Ferrosilicium im Natriumsuperoxyd ein ausgezeichnetes Aufschließungsmittel erkannt. Es oxydiert nicht nur Si zu SiO_2, sondern auch Fe zu Eisensäure. Um die stürmische Rk. zu vermindern, wird das feingepulverte Silicid mit der 15fachen Menge einer Mischung von 1 Tl. Kaliumnatriumcarbonat und 2 Tln. Natriumsuperoxyd im Ni-Tiegel erhitzt. Das Carbonatgemisch muß ganz trocken sein, es wird deshalb am besten dasselbe vorher gelinde erhitzt. Nach dem Abkühlen des Tiegels, den man mittels Bunsenbrenners erhitzt, löst man die Schmelze in H_2O, gibt HCl hinzu und bestimmt in der üblichen Weise die SiO_2. Bei der S-Bestimmung nach dieser Methode ist eine größere Einwage (10 bis 15 g) analog zu behandeln; man entfernt dann SiO_2, hierauf Fe und fällt im Filtrat die H_2SO_4. *Tr.*

George Frederick Horsley. Notiz über die Bestimmung von Silicium in Schmiedeeisen[3]). — Der große Nachteil des gewönlichen Salpeterschwefelsäureprozesses bei der Bestimmung von Si im Schmiedeeisen liegt in der Möglichkeit eines explosiven Spritzens gegen das Ende des vorläufigen Verdampfens zur Trockne. Ferner zeigt sich eine gelegentliche Neigung zur Bildung von gelatinöser SiO_2. Vf. hat nun verschiedene Versuche zur Umgehung dieser Übelstände gemacht und empfiehlt schließlich die folgende Methode: 1 g Schmiedeeisen wird nach Zufügen von 10 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 4) und 15 ccm HCl bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe erhitzt, dann kühlt man ab, gibt 100 ccm H_2O und 10 ccm HCl hinzu und kocht. Nach dem Filtrieren wäscht man einmal mit 5 ccm HCl und viermal mit heißem H_2O nach, trocknet und glüht. *Tr.*

E. Baur und A. Glaessner. Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure[4]). — Vff. haben das Gleichgewicht zwischen FeO, Fe, CO und CO_2, nämlich $Fe + CO = FeO + C$, $FeO + CO = Fe + CO_2$ und $CO_2 + C = 2\,CO$, für eine Reihe von Temperaturen bestimmt. Das Porzellanrohr, in dem sich in einem Schiffchen die Substanz befand, wurde durch einen umgewickelten Pt-Draht elektrisch erhitzt und die Temperatur mit einem Thermoelement bestimmt. Die Gleichgewichtskurve des Vorganges $Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$ hat ein Maximum bei der Temperatur 490°. Die Gleichgewichtskurve des Vorganges $FeO + CO = Fe + CO_2$ hat ein Minimum bei der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 176—181. — [2]) Daselbst, S. 1060—1061. — [3]) Chem. News 88, 136. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 354—368.

Temperatur 680°. Bei Atmosphärendruck kann neben CO und CO_2 Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd bei etwa 647° bestehen; bei 685° Eisen und Eisenoxydul mit Kohle. Zwischen diesen Temperaturen ist Kohle mit Eisenoxydul, darüber mit Eisen, darunter mit Eisenoxyduloxyd existenzfähig. Die Reduktion des FeO zu Fe findet am leichtesten statt, d. h., es genügt die geringste Konz. von CO im Verhältnis zu CO_2 bei 680°. Bei niederen und höheren Temperaturen ist ein höherer Gehalt an CO erforderlich. Die Versuche sind in einem Diagramm dargestellt, aus dem sich ersehen läßt, welche Bestandteile bei einer bestimmten Temperatur nebeneinander bestehen können. Die ermittelten Werte werden benutzt zur Erklärung der Hochofenvorgänge. Die Reduktion von Oxyduloxyd und Oxydul findet in verschiedenen Zonen statt, in denen ein verschiedener Gehalt an CO vorhanden ist. Kommt bei einer Temperatur unterhalb 647° bereits reduziertes Fe mit einem Gase zusammen, das sehr reich an CO ist, so kann die Reduktion Fe + CO = FeO + C stattfinden, welche schließlich zu einer Rückoxydation zu Oxyduloxyd unter C-Abscheidung führt. Oberhalb 685° ist dies unmöglich, da etwa vorhandene C wieder verschwindet. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß das nach Osann durch C-Abscheidung bewirkte „Hängen“ nur bei niedriger Temperatur stattfindet und bei Erhöhung derselben wieder verschwindet. Die Bildungswärme des Fe_3O_4 bei 490° und konstantem Druck ergibt sich zu 267 380, die von FeO bei 680° und konstantem Druck zu 67 350 cal. — Die erhaltenen Daten werden mit den von Boudouard[1]) und Bodländer[2]) ermittelten Daten verglichen. *Op.*

E. Baur und A. Glaessner. Über die Einwirkung von Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure auf das Eisen und seine Oxyde[3]). — Vff. rekapitulieren ihre oben besprochenen Untersuchungen über dieses Gleichgewicht, ziehen hieraus Schlüsse über die Vorgänge im Hochofen und bemängeln unrichtige Darstellungen in den Lehrbüchern von Wedding und Ledebur. Es können im Hochofen Fe_3O_4 und FeO als Zwischenprodukte der Reduktion des Eisenoxyds Fe_2O_3 auftreten. Die Temperaturgrenzen für die Abscheidung von Kohlenstoff aus Kohlenoxyd lassen sich scharf festsetzen. *Bdl.*

Georges Charpy. Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen und seine Oxyde[4]). — Vf. kommt zu demselben Schlusse wie Marguerite, daß Kohlenoxyd auf metallisches Eisen in der Hitze cementierend wirkt. Bei 560° beginnt die Cementierung, bei Temperaturen unter 750° findet gleichzeitig Abscheidung von Kohlenstoff und Carburierung des Metalls statt, bei 750° ist die Menge des abgeschiedenen pulverförmigen Kohlenstoffs praktisch gleich Null, oberhalb 900° wird die Schnelligkeit der Cementation nicht merklich vermehrt. Erhitzt man Stahl in einer begrenzten Menge CO, so hört die Carburierung auf, wenn die CO_2-Menge einen bestimmten Wert erreicht hat. Bezüglich der Einwirkung von CO auf Eisenoxyde sind die bekannten Angaben widersprechend. Vf. fand nun, daß Fe_2O_3 in einem CO-Strome innerhalb der Temperaturen 200 und 1200° zu metallischem Eisen reduziert

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 137. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 839. — [3]) Stahl **23**, 556—562. — [4]) Compt. rend. **137**, 120—122.

wird und dieses dann mehr oder weniger carburiert wird. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Reaktion natürlich rascher. *Tr.*

W. Eidmann und L. Moeser. Über Strontiumferrat[1]). — Durch Umsetzung von Kaliumferrat und Strontiumbromid bereiteten Vff. das genannte Salz, das jedoch nicht frei von KBr und $SrCO_3$ erhalten werden konnte. Es bildet ein dunkelrotes, amorphes Pulver, das beim schwachen Erhitzen unter O-Entwickelung sich zersetzt. Der gelbbraune Rückstand, der mit W. lebhaft O entwickelt, geht beim starken Erhitzen an der Luft unter O-Aufnahme in eine schwarze Verbb. über, mit deren Untersuchung die Vff. noch beschäftigt sind. Mit Hilfe des Strontiumferrates wurden die wäss. Lsgg. der Li-, Rb-, Cs-, Ca-, Mg-Ferrate erhalten. Aus solchen Lsgg. kann man mit absol. Alkohol die Ferrate des K, Cs und Rb ausfällen. *Tr.*

G. Warnecke. Bestimmung des Gehalts an Salzsäure im Liquor Ferri oxychlorati[2]). — Vf. benutzt hierzu folgende Methode. 5 g Oxychlorid werden in einem Meßcylinder mit etwas H_2O und 0,05- bis 0,1-chlorfreier MgO angerührt. Nach kurzer Zeit ist $Fe(OH)_3$ gefällt, man füllt auf 50 ccm auf und titriert in einem Teile des Filtrates mit $^1/_{10}$n-$AgNO_3$ und K_2CrO_4 als Indikator die HCl. *Tr.*

Jungclausen. Zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes in Eisenoxychloridflüssigkeiten[3]). — Vf. kritisiert die von Warnecke[4]) angegebene Methode und zeigt, daß durch MgO zwar alles Fe gefällt wird, daß aber neben Hydroxyd auch Oxychlorid niedergeschlagen wird, ein Beweis dafür, daß nicht alles Oxychlorid mit MgO in Wechselwirkung tritt. Es wurden nach der Warneckeschen Methode etwa 22 Proz. HCl zu wenig gefunden. Zu einem gleichen, d. h. falschen Resultate gelangt man, wenn MgO durch NH_3 ersetzt wird. Die Fehlerquelle wird um so größer sein, je weniger die Eisenoxychloridlsg. HCl enthält. *Tr.*

A. Recoura. Verbindung von Ferrisulfat mit Schwefelsäure[5]). — Vf. zeigt, daß analog dem Chromisulfat sich auch das Ferrisulfat (1 Mol.) mit Schwefelsäure (1 Mol.) zu einer Säure verbindet, die er *Ferrischwefelsäure* nennt. Die Säure bildet eine Verb. von der Formel Fe_2O_3, $3SO_3$, SO_4H_2, $8H_2O$ und entsteht, wenn man eine Lsg. von Ferrisulfat (1 Mol. in 500 g W.) in 3 Mol. konz. Schwefelsäure gießt. Nach einigen Stunden tritt nach und nach Entfärbung ein, und die komplexe Säure scheidet sich als weißes, leichtes Pulver aus. Auch bei wechselnden Versuchsbedingungen konnte immer nur dieselbe Verb. erhalten werden. Durch W. wird die Säure unmittelbar in Sulfat und Schwefelsäure zerlegt, während bei der entsprechenden Chromverb. dies nur langsam erfolgt. *Tr.*

A. Recoura. Über die Ferrischwefelsäure und den Ferrischwefelsäureäthylester[6]). — Vf. zeigt, daß die von ihm dargestellte Ferrischwefelsäure, Fe_2O_3, $3SO_3$, SO_4H_2, $8H_2O$, eine zweibasische Säure ist und nicht, wie Scharizer angibt, der diese Verb. nach einem besonderen Verfahren bereitet hat, der Formel $Fe_2(OH)_2(SO_4H)_4$, $6H_2O$ entspricht.

[1]) Ber. 36, 2290—2291. — [2]) Apoth.-Zeitg. 18, 108—109. — [3]) Daselbst, S. 168. — [4]) Daselbst, S. 108—109. — [5]) Compt. rend. 137, 118—120. — [6]) Daselbst, S. 189—191.

Da die komplexe Säure durch W. sofort zersetzt wird, ließen sich Salze nicht darstellen, doch kann man ihren *Äthylester*, Fe_2O_3, $3\,SO_4$, $SO_4(C_2H_5)_2 + 4\,H_2O$, in Form einer gelben, zerreiblichen Masse erhalten, wenn man die komplexe Säure, in Alkohol gelöst, mehrere Monate im verschlossenen Gefäße stehen läßt und die Flüssigkeit dann in einem absolut trockenem Vakuum verdunstet. Durch W. wird der Ester in Ferrisulfat, Ätherschwefelsäure und Alkohol gespalten. Erhitzt man die freie Ferrischwefelsäure zwischen 80 und 100°, so verliert sie 6 Mol. H_2O, bei 135° noch $H_2SO_4 + 2\,H_2O$ und liefert wasserfreies Ferrisulfat. In letzteres geht auch die freie Ferrischwefelsäure über, wenn man sie mit konz. H_2SO_4 auf 250° erhitzt. Vf. nimmt daher die Konstitutionsformel Fe_2O_3, $3SO_3$, SO_4H_2, $2\,H_2O + 6\,H_2O$ an. Löst man Ferrisulfat in siedender HCl, so scheidet die Lsg. Kristalle von Ferrischwefelsäure ab und die Fl. enthält Eisenchlorid. Die HCl hat einen Teil des Sulfates zersetzt und die frei gemachte H_2SO_4 hat sich mit einem weiteren Teile des Sulfates zur komplexen Verb. umgesetzt. *Tr.*

Nickel. Kobalt.

Franz Joseph Bergmann. Verfahren zur Darstellung von Nickel aus Nickelerzen. [D. R.-P. Nr. 140232] [1]. — Die bis zur Reduktion vorbereiteten Nickeloxydverbindungen bringt man unter Zusatz von Phosphoreisen zum Schmelzen. Die Vorzüge, welche Phosphoreisen gegen Phosphor hat, durch dessen Ggw. die Sauerstoffverbindungen des Nickels zu Nickel reduziert und die Entfernung des Eisens durch Verschlackung bewirkt wird, sind die, daß Phosphoreisen viel besser mit der Nickelverbindung zu mischen ist und den Phosphor erst bei höherer Temperatur abgibt. *Op.*

Camillo Perron. Verfahren zum Auslaugen armer sulfidischer Nickelerze. [D. R.-P. Nr. 137006] [2]. — Um aus den Serpentingesteinen der italienischen Alpen, welche 1 bis 6 Proz. Nickel enthalten, Ni zu gewinnen, behandelt Vf. die feingemahlenen rohen Nickelerze in sich drehenden Holzfässern mit überschüssiger Schwefelammonlsg. Die Anwendung von Wärme ist nicht nötig und verläuft die Laugung so rasch, daß sie in 1 bis 2 Stunden beendet ist. Dieselbe Lsg. kann zu mehreren Laugungen benutzt werden. Alle Sulfide, besonders aber das farblose, sind zu dem Verfahren geeignet. Um einen recht wirksamen Angriff zu erzielen, ist es aber gut, wenn das Schwefelammon freies Ammoniak und keinen überschüssigen Schwefelwasserstoff noch essigsaures oder Chlor-Ammonium enthält. *Op.*

Henry Louis Herrenschmidt. Verfahren zur Behandlung schwefelarmer Nickelerze. [D. R.-P. Nr. 14391] [3]. — Die Ni-Erze werden zunächst in bekannter Weise auf hochprozentiges Eisennickel verarbeitet, welches dann einer Schwefelung unterworfen wird. Der so erhaltene Stein wird in üblicher Weise verarbeitet. *Op.*

Hans Albert Frasch. Verfahren zur Gewinnung von Chlornickelammoniak bzw. zur Trennung des Nickels von anderen Metallen.

---

[1] Patentbl. 24, 641. — [2] Daselbst, S. 8. — [3] Daselbst, S. 1287.

[D. R.-P. Nr. 146363][1]). — Versetzt man ein Nickelsalz (Chlorid, Sulfat oder Nitrat) in wässeriger Lsg. mit NH_3 im Überschuß, so bildet sich Chlornickelammoniak, $(NiCl_2 . 6 NH_3)$. Aus der Lsg. kann das Salz durch hinzugefügtes NaCl oder KCl ausgeschieden werden. Andere etwa daneben vorhandene Metallsalze, Co-Salze ausgenommen, bleiben dabei in der Lsg. zurück, so daß auf diese Weise Ni und Co von anderen Metallen getrennt werden kann. Aus der Nickel und Kobalt enthaltenden Lsg. wird das Co z. B. durch Kalkmilch als Hydroxyd abgeschieden. *Op.*

Oliver W. Brown. Nutzeffekt von Nickelbädern[2]). — Vf. suchte durch Potentialmessungen die Ursache zu ermitteln, warum man gute Ausbeute bei der Vernickelung nur dann erhält, wenn man gewisse Versuchsbedingungen ganz strikt einhält. Abgesehen von den technisch wichtigen Resultaten der Arbeit fand Vf., daß das Anodenpotential in einem Ni-Voltameter bei einer Stromdichte von 0,6 Amp/qm plötzlich von etwa — 0,5 auf etwa 1,7 Volt fällt, um dann bei weiterer Erhöhung der Stromdichte ziemlich konstant zu bleiben. Das Kathodenpotential nähert sich mit steigender Stromdichte dem Wert + 0,25, um von 0,6 Amp/qm ab wieder beschleunigt zu steigen, bis + 0,4 Volt (Kalomelelektrode = — 0,56 Volt). *H. D.*

Ch. Ed. Guillaume. Die Verwendungen für Nickelstahl[3]). — Vf. bespricht in dieser sehr ausführlichen Arbeit die Verwendung des Nickelstahls für verschiedene Präzisionsinstrumente, die zum Nivellieren und Winkelmessen benutzt werden sollen. Ferner eigne sich der Nickelstahl zur Herstellung von Metallthermometern und sei in den letzten Jahren schon zu diesem Zwecke verwendet worden. Nickelstahllegierungen eignen sich ferner, wenn sie eine bestimmte Ausdehnung besitzen, zum Einfassen von Objektiven, Setzwagen u. s. w., sowie für eine große Anzahl von Apparaten, bei denen man früher Platin-Drähte in Glas einschmolz (Röhren von Crookes, Hittorf u. s. w.). Schließlich läßt sich das genannte Material verwenden, da, wo es sich um Legierungen mit unveränderlichem Elastizitätsmodul handelt, z. B. für Torsionsdrähte, Aneroïdbarometer, sehr empfindliche Wagen u. s. w. *Tr.*

Ch. Ed. Guillaume. Über die Theorie des Nickelstahls[4]). — Die Nickelstahle besitzen irreversible und reversible Eigenschaften, d. h. sie zeigen thermische Hysteresis oder nicht, gemäß ihrem Gehalt an Fe und Ni. Diese Eigentümlichkeit, welche auf den ersten Blick einen fundamentalen Charakter der beiden Legierungskategorien ausmacht, läßt hingegen zwischen ihren Eigenschaften eine Analogie erkennen. In den beiden Klassen von Legierungen unterscheiden sich die Erscheinungen einzig nur durch thermische Hysteresis, man muß letzterer daher einen sekundären Charakter zusprechen. Für die reversiblen Legierungen von Nickelstahl kann man annehmen, daß sie aus reziproken Lsgg. von Ni mit Fe bestehen, die geneigt sind, sich in einen bestimmten Gleichgewichtszustand bezüglich der Verhältnisse von α- und γ-Eisen bei jeder Temperatur zu setzen. *Tr.*

---

[1]) Patentbl. **24**, 1758. — [2]) Trans. Amer. Electrochem. Soc. **4**, 83—100. — [3]) Arch. ph. nat. **16**, 509—525. — [4]) Compt. rend. **136**, 1638—1641.

Ch. Ed. Guillaume. Konsequenzen aus der Theorie vom Nickelstahl [1]). — Vf. zieht aus der Theorie der Anomalie der Nickelstahle, die auf einer Umwandlung von α-Eisen in β-Eisen oder umgekehrt, beruht, versch. Schlußfolgerungen, die rein physikalischer Natur sind. *Tr.*

Léon Guillet. Über die Mikrographie der Nickelstahle [2]). — Vf. hat bei drei Gruppen von Nickelstahl mikrographische Studien angestellt, um über die Konstitution derselben Aufschluß zu erhalten. Geprüft wurden solche Nickelstahle mit 0,12, 0,35 und 0,85 Proz. C-Gehalt, deren Ni-Gehalt bis 30 Proz. stieg. Sie wurden mit alkohol. Pikrinsäurelsg. geätzt. Bei einem C-Gehalt von 0,12 Proz. sind die Stahlsorten bis mit 7 Proz. Ni in der Struktur mit dem gewöhnlichen Stahl identisch und wächst mit steigendem Ni-Gehalt die Menge des Perlits. Bei 10 Proz. Ni tritt Martensit auf neben α-Eisen, bei 15 bis 27 Proz. Ni Martensit und γ-Eisen, bei 30 Proz. Ni schließlich nur γ-Eisen. In derselben Weise sind auch die Nickelstahlsorten mit höherem C-Gehalt geprüft. *Tr.*

Léon Guillet. Einfluß gewisser Behandlungen auf die Mikrostruktur von Nickelstahl [3]). — Vf. hat geprüft, welchen Einfluß das Härten, Ausglühen, Kalthärten, Abkühlen und Cementieren auf die Mikrostruktur des Nickelstahls ausüben und verweist darauf, daß man mittels der Mikrographie durch einfache und rasche Beobachtungen den Zustand der Stahlsorten entscheiden kann. *Tr.*

A. Hollard. Analyse von industriellem Nickel [4]). — Als Unreinheiten kommen in diesem Metalle Cu, Co, Fe, Al, Ca, Mg, S, Si, C, As, Sb vor. Zur Ni-Bestimmung werden 5 g in einem schwer schmelzbaren Glase (65 mm Durchm., 180 mm Höhe) gelöst, die Lsg. wird gleichfalls darin abgedunstet, und schließlich elektrolysiert man auch in demselben Gefäße. Das Ni wird in HNO_3 gelöst, indem man, um Verluste zu vermeiden, das Glas in bekannter Weise mit einem Trichter bedeckt. Nach Zufügen von 10 ccm H_2SO_4 erhitzt man alsdann die Lsg. mit kleiner Flamme bis zum Auftreten der H_2SO_4-Dämpfe, fügt nach dem Erkalten H_2O und NH_3 im Überschuß (2 bis 3 ccm) hinzu und fällt durch Erhitzen das Fe. Nach weiterem Zufügen von 25 ccm NH_3 von 22°, einigen ccm reinem H_2O_2, verdünnt man auf 300 ccm und elektrolysiert bei 90° mit 1 Amp. unter Anwendung einer mit Sand mattgemachten Drahtnetzkathode. Die Fällung von SiO_2 und den Hydroxyden von Fe und Al, die sich in der Fl. findet, beeinflußt die Ni-Abscheidung nicht. Ist das Ni abgeschieden, so filtriert man den Niederschlag, löst ihn in möglichst wenig H_2SO_4, neutralisiert mit NH_3 und gibt das Ganze zum obigen Filtrate. Diese Fl. wird nun von neuem elektrolysiert, indem man die Kathode, welche schon die Hauptmenge des Ni enthält, zu diesem Zwecke benutzt. Das Ende der Rk. erkennt man mit NH_4SH. Man erhält so die Gesamtmenge von Ni, Co und Cu. As und Sb bilden mit dem Eisenhydroxyd unlösl. Verbb. Zur Cu-Bestimmung löst man den elektrol. Niederschlag in einer Mischung von 50 ccm HNO_3 (36°) und 50 ccm H_2O und elektrolysiert mit 1 Amp. nach dem Verdünnen auf 300 ccm. Nach dem Entfernen des Cu dunstet

[1]) Compt. rend. 137, 44—46. — [2]) Daselbst 136, 227—229. — [3]) Daselbst, S. 502—504. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 29, 1073—1077.

man die salpetersaure Lsg. auf dem Sandbade bis zur Sirupkonsistenz, nimmt dann mit H_2O auf, macht mit KOH alkalisch, löst in Essigsäure und fügt 150 bis 200 ccm 50%ige NOOK-Lsg. hinzu. Der nach längerem Stehen gesammelte Niederschlag wird in H_2SO_4, H_2O und HCl gelöst, die Lsg. zur Beseitigung von HCl eingeengt und aus der Sulfatlsg. das Co elektrolytisch bestimmt. Die von Ni, Co und Cu befreiten Mutterlaugen enthalten noch die Fällung von SiO_2, Al_2O_3 und Fe mit As und Sb. Nach dem Filtrieren löst man diesen Niederschlag in verd. H_2SO_4, beseitigt As und Sb mit H_2S. Das Fe wird dann aus dem von H_2S befreiten Filtrate nach Zufügen von Citronensäure, SO_2, NH_3 bei 40° mit 1 Amp. elektrolytisch bestimmt und, da es C bzw. Pt enthält, die Menge des Fe volumetrisch ermittelt. Die Mutterlaugen von der Fe-Elektrolyse werden durch Abdampfen mit H_2SO_4 bzw. HNO_3 und H_2SO_4 von den organischen Stoffen befreit und Al_2O_3 nach Zusatz von NH_3 und NH_4Cl bestimmt. Im Filtrat von $Al(OH)_3$ fällt man Ca als Oxalat und titriert dieses dann mit $KMnO_4$. In der Mutterlauge vom Ca-Niederschlage fällt man Mg mit Natriumarseniat als Magnesiumammoniumarseniat. Letzteres wird mit $FeSO_4$ und HCl destilliert und aus dem vol. ermittelten As das Mg berechnet. Die SiO_2 wird in bekannter Weise ermittelt, sie enthält noch S, diesen sowie den S, der im Filtrat von SiO_2 enthalten ist, bestimmt man. C wird wie bei Fe festgestellt, As destilliert man, indem man Ni mit Ferrisulfat und HCl erhitzt. Wird die von As befreite Fl. nach Zusatz von $ZnCl_2$ mit HCl-Gas destilliert, so erhält man im Destillat das $SbCl_3$. *Tr.*

Walter T. Taggart. Die elektrolytische Fällung von Nickel aus Phosphatlösungen [1]). — Die Methode bestand darin, daß Nickelsulfatlsgg. mit wechselnden Mengen von Dinatriumphosphat (1,038) gefällt wurden, die Niederschläge wurden dann in H_3PO_4 (1,347) gelöst und nach dem Verdünnen elektrolysiert. Als Kathode diente eine Pt-Schale, als Anode eine Pt-Spirale. In Tabellen sind die Versuchsresultate zusammengestellt. Es wurde unter wechselnder Stromstärke bei versch. Temp. und versch. Verdünnung elektrolysiert. Die Versuche ergaben eine vollständige Ni-Fällung, nur ist es nötig, die Schale bedeckt zu halten und in Zeitintervallen das verdampfende Wasser zu ersetzen, um eine Abscheidung von Nickelphosphat zu verhindern. Die eingehaltene Temp. betrug durchschnittlich 50 bis 65°, doch wurden auch Versuche ausgeführt, bei denen die Temp. 80 bis 88° betrug. In solchen Fällen muß man bestimmte Bedingungen einhalten, wenn man befriedigende Resultate erhalten will. Eine Trennung des Ni von Mn, Fe, Al und Cr ließ sich nicht so ermöglichen. Das Ni war in allen Fällen frei von P und H_3PO_4. Die Zeitdauer läßt sich reduzieren durch Temperaturerhöhung. Chromsalze wurden in Ggw. von Na_2HPO_4 und H_3PO_4 durch den Strom zu Chromat oxydiert. *Tr.*

T. W. Dootson. Eine Methode zum Nachweis von Nickel und Kobalt bei gleichzeitiger Anwesenheit beider [2]). — Vf. hat die von Rosenheim und Huldschinsky [3]) zur quantitativen Trennung

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1039—1041. — [2]) Proc. of the Cambridge Phil. Soc. 12, 125—126; Ref. Chem. Centr. 74, I, 1375—1376. — [3]) Ber. 34, 2050.

empfohlene Methode für qualitative Zwecke in folgender Weise modifiziert. Die Sulfide der beiden Metalle werden in möglichst wenig HCl und einigen Tropfen HNO_3 gelöst, die Lsg. verdünnt man und versetzt sie mit nicht zu wenig Äther. Gibt man jetzt nach und nach eine verd. KCNS- oder NH_4CNS-Lsg. unter jedesmaligem kräftigem Umschütteln hinzu, so nimmt die ätherische Schicht eine deutliche Färbung an. Bei alleiniger Anwesenheit von Ni ist die Färbung entspr. der Konz. blaßrosa bis blutrot, Ggw. von Ni und Co färbt den Äther blau. Letztere Färbung wird durch Zusatz von CH_3OH verstärkt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit der beiden Metalle erhält man erst die blaßrosa Färbung vom Ni, fügt man jetzt CH_3OH hinzu, so bildet sich bei genügend langem Stehen an der Grenze der ätherischen und wässerigen Schicht eine intensiv blaue Färbung. Bei dieser Rk. bilden sich Doppelrhodanate von Ni und Co mit K bzw. NH_4, die Ni-Verb. ist in Äther leicht, die Co-Verb. viel weniger löslich, ausgenommen, wenn CH_3OH zugegen ist. *Tr.*

J. Mai und M. Silberberg. Einige Beobachtungen über Kobalt und Nickel [1]. — Als Vff. Ni_2O_3 bzw. Co_2O_3 mit kalter, verd. CNK-Lsg. behandelte, löste sich, wenn jedes Superoxyd für sich verwendet wurde, dasjenige des Nickels fast momentan, während die entspr. Kobaltverb. kaum angegriffen wurde. Als jedoch ein Gemisch beider Superoxyde tagelang in der Kälte mit verd. CNK-Lsg. in Einw. blieb, konnte Ni_2O_3 nicht entzogen werden. Es scheint das Co_2O_3 des Ni_2O_3 einzuhüllen. Stärkere Lsgg. und Wärme bringen auch das Co_2O_3 zur Lsg. *Tr.*

C. Reichard. Über eine neue Reaktion zum Nachweis des Kobalts neben Nickel [2]. — Orthoarsenigsaures Natrium gibt mit Kobaltnitrat bzw. Nickelsalz basisch arsenigs. Kobaltoxydul, $Co_7As_2O_{10}$, bzw. bas. Nickeloxydularsenit, $Ni_{14}As_2O_{17}$. Diese beiden Arsenite zeigen, wenn sie in H_2O suspendiert mit BaO_2 zusammenkommen, ein verschiedenes Verhalten. Das Ni-Salz bleibt unverändert, während das frisch gefällte, amethystfarbene Kobaltsalz erst ledergelb, dann braun und schließlich schwarz durch die Einw. von BaO_2 wird. Die Baryumsuperoxydreaktion tritt nur ein, wenn Kobalt in der Oxydulform vorliegt. Auch $Co(OH)_2$ wird durch BaO_2 grau und allmählich schwarz. In beiden Fällen ist das entstandene Co_2O_3 selbst durch konz. KCN-Lsg. nicht in Lsg. zu bringen. Vf. will versuchen, diese Rk. zu einer quantitativen Trennung zu verwerten. *Tr.*

R. L. Taylor. Über eine Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel und die volumetrische Bestimmung des Kobalts [3]. — Rose hat schon erkannt, daß Co durch die Carbonate des Ca, Sr, Ba bei Ggw. von Cl oder Br als höheres Oxyd gefällt wird und schlug diese Methode zur Trennung des Ni und Co vor, machte aber hierbei den Fehler, daß er zu saure Lsgg. anwandte. Vf. zeigt nun, daß in vollkommen neutraler und nicht zu konz. Lsg. Co als schwarzes Oxyd in 5 bis 10 Min. quantitativ entweder durch $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ in Ggw. von Br-Wasser gefällt wird. Beide Carbonate scheinen gleich zu wirken, doch ist ersteres vorzuziehen, wenn die nachträgliche Beseitigung

---

[1]) Chemikerzeit. **27**, 13. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 10—14. — [3]) Chem. News **88**, 184; vgl. Taylor, diesen JB., S. 597.

erwünscht ist. Die Carbonate werden in präzipitierter Form, am besten mit H_2O in Pastenform benutzt. Saure Fll. neutralisiert man vorher mit Carbonat und treibt die CO_2 durch Kochen aus, bevor man nach dem Abkühlen Brom zufügt. Nicht allein CO_2 verhindert die Fällung des Co, sondern auch Zn, von dem ein kleiner Anteil schon die Fällung verzögert, ein großer sie sogar aufhebt. Die Zusammensetzung des schwarzen Niederschlages wurde durch Lösen desselben in HCl und JK und Bestimmung des freigemachten Jods ermittelt. Sie ist konstant und nähert sich den Formeln Co_9O_{14} und Co_7O_{11}. Welcher Formel sie entspricht, vermag Vf. nicht zu entscheiden, doch ist die Zusammensetzung einheitlich genug, um darauf eine volumetrische Bestimmung zu gründen. Der Prozeß ist auch an Kobalterzen geprüft, er erwies sich als rasch und genügend genau für Versuchszwecke. *Tr.*

J. H. James und J. M. Nissen. Technische Analyse von Eisen-Nickel-Preßsteinen[1]). — Zur Best. von CuO, NiO und P_2O_5 löst man die Substanz in HCl, vertreibt letztere durch H_2SO_4, nimmt mit W. auf, schmilzt den Rückstand mit Soda, löst die Schmelze in H_2SO_4, vereinigt beide Lsgg., macht mit NH_3 schwach alkalisch, säuert mit H_2SO_4 an und elektrolysiert nach Zusatz von etwas HNO_3 in bekannter Weise behufs Cu-Bestimmung. Das Filtrat oxydiert man hierauf mit H_2O_2 und trennt Fe und Ni durch wiederholte Fällung mit NH_3. Die Phosphorsäure bestimmt man mittels Molybdänlsg. im Fe-Niederschlag, während man im ammoniakalisch gemachten Filtrate von Fe das Ni elektrolytisch bestimmt. Zur Best. von SiO_2, Al_2O_3, CaO und MgO löst man in HCl, schmilzt das Unlösliche mit Soda, scheidet die SiO_2 ab und fällt dann Fe und Al mit NH_3. In dem wiedergelösten Niederschlage scheidet man das Fe unter Anwendung von Hg als Kathode nach Drown[2]) elektrolytisch ab und fällt das Al mittels NH_3 im Filtrate aus. Das Filtrat von Fe und Al enthält noch Cu, Ni als Doppelsalze, sowie Ca und Mg. Ca wird mit Ammoniumoxalat gefällt und mit $KMnO_4$ bestimmt, während man Mg als NH_4MgPO_4 fällt. Zur Best. von SO_3 und Fe_2O_3 schmilzt man eine neue Menge Substanz mit Soda und Salpeter, fällt das Fe, ermittelt es titrimetrisch und bestimmt in dem von SiO_2 befreiten Filtrate die SO_3 in bekannter Weise. Die flüchtigen Substanzen (organ. Subst. + H_2O + SO_3) kann man durch Glühverlust feststellen. *Tr.*

T. H. Laby. Die Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt durch Bleioxyd (Fields Methode[3]). — Eine genaue Trennung des Fe vom Ni und Co ist besonders schwierig. Die Methode mit NH_3 und NH_4Cl erfordert, da $Fe(OH)_3$ viel Ni und Co mit niederreißt, eine wiederholte Fällung. Die Ammoniumcarbonatmethode ist lang und beschwerlich. Bei dem Acetatverfahren können, wenn man zur Fe-Fällung eine kleine Menge Acetat nimmt, mit einer Fällung 99 Proz. des Ni und Co erhalten werden, doch läßt sich hiermit nicht gut die elektrolytische Ni-Bestimmung verbinden, auch ist der Fe-Niederschlag zuweilen schwer zu filtrieren. Auch elektrolytische Trennungen zeigen gewisse Schwierigkeiten. Viel angewandt ist die Rothsche Extraktion

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 3—4. — [2]) Trans. Amer. Inst. **20**, 242. — [3]) Chem. News **88**, 232—233.

des $FeCl_3$ mittels Äther, doch ist hierbei viel Wert auf die Konz. der Reagenzien zu legen. Vf. hat deshalb die Fieldsche Methode auf ihre Genauigkeit geprüft, da sie vor anderen Verfahren gewisse Vorteile besitzt. Verbunden mit der elektrolytischen Ni- oder Co-Bestimmung gelingt sie rascher als eine doppelte Fällung des Fe nach der Acetatmethode und nachherige Fällung des Ni und Co als Sulfide. Bei 22 Analysen erhielt Vf. mehr als 99 Proz. Ni und Co, was etwas besser ist als eine einfache Trennung nach dem Acetatverfahren. *Tr.*

G. Starck. Notiz über Nickelammoniakhydroxyd [1]). — Die Löslichkeit des Nickelhydroxyds in reinem, nicht zu konzentriertem Ammoniak ist ziemlich klein; z. B. ist in normaler Lsg. die Konz. des $Ni(OH)_2$ nur 0,014-, in doppeltnormaler Lsg. 0,036-äquivalentnormal. Vf. ist mit Messungen der Spannung von Nickel gegen diese Lsg. beschäftigt. *Bdl.*

W. Bonsdorff. Über Ammoniakverbindungen von Nickelsalzen. — Vgl. diesen JB., S. 252. *Bdl.*

B. D. Steele und F. M. G. Johnson. Die Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats [2]). — Die Kurven wurden von — 5 bis + 99° verfolgt. Übergangspunkte sind: — 4,15 von Eis zu Heptahydrat, + 31,5° von $NiSO_4 . 7 H_2O$ zu $NiSO_4 . 6 H_2O$, blaue quadratische Modifikation, + 53,3° von der blauen quadratischen zur grünen monoklinen Modifikation des Hexahydrats. Oberhalb 118° scheidet sich ein viertes Hydrat, $NiSO_4 . 2 H_2O$, ab. *Bdl.*

E. Fedorov. Über eine neue labile Abart des Zink- und Nickelsulfats [3]). — Man erhält die Kristalle aus übersättigten Lsgg. der entsprechenden Salze. Ein Tropfen der Lsg. wird unter dem Mikroskop auf eine mit der Lsg. nicht mischbare Fl., wie Terpentin, gebracht. Nach einigen Stunden zeigen sich Kristalle, die stark an Eisenvitriol erinnern. Jedoch nach kurzer Zeit, wenn sich Nadeln des Zinksulfats bilden, gehen sämtliche Kristalle in die stabile, rhombische Form über; die Ni-Kristalle zeigen größere Beständigkeit. Eine Untersuchung im Goniometer war unter diesen Umständen unmöglich, doch konnten die Kristalle optisch bestimmt werden; dabei erwies es sich, daß die Kristalle zum *monoklinen* System gehören und mit Eisen- und Kobaltvitriol isomorph sind. *Kpn.*

James Dewar und Humphrey Owen Jones. Physikalische Eigenschaften von Nickelcarbonyl [4]). — Vff. berichten über ähnliche Versuche, wie sie von Mittasch [5]) veröffentlicht sind. CO_2 konnten sie, sobald sie $Ni(CO)_4$ in einem indifferenten Gase (N oder H) auf 100 bis 130° erhitzten, nur in ganz minimaler Menge wahrnehmen. Die von Mond und anderen Forschern beobachtete Explosion muß von der Ggw. von O herrühren, denn sie tritt bei Abwesenheit desselben nicht ein. Vff. haben nun Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer in Ggw. indifferenter Gase (H, N, C_2H_4) zwischen Temp. von 63 bis 216° C ausgeführt. Auch mit CO wurden Experimente ausgeführt, um die Wirkung des gasförmigen Dissoziationsproduktes auf die Beständigkeit des Carbonyls zu prüfen. Bei C_2H_4 war die Dampfdichte größer als

[1]) Ber. 36, 3840. — [2]) Chem. News 88, 302. — [3]) St. Pétersb. Acad. Bull. [5] 18, 15—19. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 71, 427—439. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 1.

bei N und H, bei CO war sie noch höher als bei H, C_2H_4 und N. Der Dissoziationsgrad vermehrt sich rasch mit der Temp., in N war er bei 155° praktisch vollständig. Außerdem wurden nach Hofmann zwischen 17 und 182° die DD. bestimmt. Als kleine, $^1/_2$- oder $^1/_3$ voll mit $Ni(CO)_4$ gefüllte, zugeschmolzene Röhren auf 200° erhitzt wurden, setzte sich eine kleine Menge Ni ab, die beim Abkühlen allmählich wieder verschwand. In Berührung mit Hg war die Ni-Abscheidung größer, so daß die Cailletetpumpe zur Prüfung der kritischen Punkte sich nicht verwenden ließ. Annähernd wurde die kritische Temp. zwischen 191 und 195° gefunden, doch dürfte die wahre kritische Temp. bei etwa 200° liegen, da CO die kritische Temp. erniedrigt. Unter Zugrundelegung des Sdp. 43,3° C ergibt sich 201,4° C für die kritische Temp. Ramsay und Shields haben dieselbe aus dem Temperaturkoëffizienten der mol. Oberflächenenergie zu 182,8° C festgestellt. Der krit. Druck scheint ungefähr 30 atm. zu betragen und berechnet sich nach der Formel von Rankine zu 30,4 atm. Auch Dampfdruckbestimmungen haben Vff. ausgeführt, dieselben graphisch dargestellt und mit denjenigen anderer Forscher verglichen. Bei 769 mm siedet $Ni(CO)_4$ bei 43,2° bis 43,3°. Das Mol.Vol. von $Ni(CO)_4$ bei seinem Sdp. ist 136. Zum Schluß werden noch Mitteilungen über den Dissoziationsgrad des Carbonyls gemacht. *Tr.*

K. A. Hofmann und F. Höchtlen. Abnorme Verbindungen des Nickels [1]). — Von dem einen der genannten Autoren ist früher [2]) in Gemeinschaft mit F. Küspert durch Einleiten von Leuchtgas in eine ammoniakalische Nickellsg. die Verb. $Ni(CN)_2 . NH_3 . C_6H_6$ als weißer, pulveriger Niederschlag erhalten worden. Vff. haben diese Verb. synthetisch dargestellt. Sie erwähnen bei dieser Darst. das bisher noch unbekannte *krist. Nickelcyanür*, $Ni(CN)_2 . 4 H_2O$. Wird eine durch 60%ige Essigsäure abgestumpfte ammoniakalische Nickelcyanürlsg. anstatt mit Benzol mit Anilin oder mit Phenol geschüttelt, so erhält man der oben angeführten Verb. analoge Produkte, $Ni(CN)_2 . NH_3 . C_6H_5NH_2$ bzw. $Ni(CN)_2NH_3 . C_6H_5OH . H_2O$. Die Anilinverbindung bildet einen blaßvioletten, körnigen Niederschlag, ähnlich ist die Phenolverbindung gefärbt. *Tr.*

R. L. Taylor. Eine Methode zur volumetrischen Kobaltbestimmung [3]). — Vf. hat gefunden, daß die höheren Oxyde des Kobalts selten aus Sesquioxyd bestehen, sondern daß in genau neutraler Lsg. durch $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ in Ggw. von Br-Wasser konstant zusammengesetzte Fällungen von der Formel Co_9O_{14} oder Co_7O_{11} erhalten werden. Wahrscheinlich liegt eine Mischung von Sesquioxyd und Dioxyd vor. Da auf genannte Weise Co in 5 bis 10 Min. quantitativ gefällt wird, so schlägt Vf. vor, dieses Oxyd mit HCl und KJ nach der Bunsenmethode zu bestimmen. Das freigemachte Jod wird dann volumetrisch bestimmt. Die Kobaltlsg. muß frei von Fe, Pb und Mn sein, Ni ist ohne Einfluß. *Tr.*

H. Copaux. Qualitative und quantitative Analyse von Kobaltverbindungen [4]). — Das metallische Co, sowie auch seine Verbb. zeigen als Verunreinigungen S, Cu, Al, Ca, Fe und Ni. Schwermetalle erkennt

---

[1]) Ber. 36, 1149—1151. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 204. — [3]) Chem. News 87, 201—202; vgl. diesen JB., S. 594. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 29, 301—306.

man leicht beim Einleiten von H_2S in eine schwach angesäuerte Lsg. Zn und Mn fallen ohne Co als Sulfide aus, wenn man die schwach salzs. Co-Lsg. mit einer frisch bereiteten CNK-Lsg. bis zur völligen Klarheit versetzt und nach dem Alkalisieren mit NaOH einige Tropfen Na_2S zufügt. Fe erkennt man in der verd. Lsg. mit Rhodanammon. Ni läßt sich neben viel Co sehr schwer erkennen. Die bekannte Liebigsche Methode, welche sich auf die versch. Zersetzlichkeit der kompl. CN-Verbb. gründet, bietet für $Ni(OH)_3$ keine charakteristische Färbung. Der Mondprozeß mit CO, der für Ni sehr empfindlich ist, nimmt ab in dem Maße, wie der Co-Gehalt steigt. Schließlich führte das Verfahren von Pinerua zum Ziele und gestattete noch den Nachweis von 1 mg Ni in 1 g Co. Man bedient sich hierzu eines mit HCl-Gas gesättigten Äthers. Co bildet damit ein lösliches Chlorhydrat des Chlorürs, während Ni als wasserfreies Chlorür in Form einer gelben, kristallinischen, sehr charakteristischen Verb. gefällt wird. Vf. vergleicht bei der quantitativen Co-Bestimmung die Nitroso-β-naphtol- und die NOOK-Methode. Erstere ist weniger genau und bequem als letztere. Bei letzterer entsteht ein Gemisch von Salzen, von denen das in größter Menge vorhandene der Formel $Co_2(NO_2)_{12}.K_6 + 2H_2O$ entspricht. Da auch dieses Verfahren gewisse Unzuträglichkeiten bietet, so beschreibt Vf. eine Manipulation, bei der in 12 Stunden eine völlige Co-Fällung erzielt wird. Zu der Lsg. der Chloride oder Nitrate, die von Schwermetallen, Fe, alkoh. Erden frei sein muß und eine Konz. von 5 Proz. Co besitzt, gibt man 1 ccm konz. HNO_3 und 15 ccm NOOK (40 Proz.) und bringt, nachdem die Fl. geklärt, den Niederschlag auf ein kleines Filter, übergießt ihn mit 15 ccm NOOK-Lsg. (40 Proz.) und vereinigt diese mit der mit 0,05 ccm HNO_3 versetzten Mutterlauge. Nach 12 Stunden sammelt man die zweite Fällung und wäscht mit einer 4%igen NOOK-Lsg. nach. Weiter zeigt Vf., daß bei der elektrolytischen Co-Bestimmung die Genauigkeit der Resultate von dem Verhältnis der beiden Elemente abhängig ist. Zum Schluß beschreibt Vf. noch die Analyse des Asbolans, eines Co-haltigen Minerals, das in Neu-Caledonien sich findet und eine Verb. von MnO_2 mit wechselnden Mengen von CoO und NiO ist. *Tr.*

Walter Noël Hartley. Über Farbenänderungen bei einigen Kobaltsalzen[1]. — In ihrer Untersuchung über die Farben von Kobaltsalzlsgg. und den Einfluß der Komplexbildung auf sie haben Donnan und Bassett[2] über einige Angaben des Vfs.[3] falsch berichtet, was vom Vf. richtig gestellt wird. Vf. schreibt die blaue Farbe, die beim Erwärmen von Kobaltchloridlsgg. eintritt, nicht der B. eines Anhydrids, sondern der eines Dihydrats aus dem in der Lsg. vorhandenen Hexahydrat zu. Das Spektrum der durch Erwärmung blauen Lsg. ist verschieden von dem der durch Zusatz von Salzsäure gebläuten Lsg. Auch das Spektrum der alkoh. Lsg. des Kobaltchlorids ist von den Spektren der anderen blauen Lsgg. verschieden. In den Lsgg. von Kobaltchlorid, die Zinkchlorid oder Quecksilberchlorid enthalten, nimmt auch Vf. die Existenz komplexer Moleküle an. Kobaltsulfat bläut sich beim Erhitzen bis 500° kurz vor dem Eintritt der Zersetzung; es geht nicht in Violett

[1]) Chem. Soc. J. **83**, 401—405. — [2]) Daselbst **81**, 939. — [3]) Trans. Roy. Dubb. Soc. **7**, 253.

über. Kobaltnitrat wird beim Erhitzen bis nahe zur Zersetzungstemperatur dunkelpurpurfarben. Vf. glaubt auch, daß Lsgg. von Kobaltchlorid Ionen, $CoCl_3'$ oder $CoCl_4''$, enthalten, vermißt aber den exakten Nachweis dieser Ionen. Ein solcher Nachweis könnte vielleicht in dem Ergebnis von Coehn und Glaser [1]) gefunden werden, daß bei der Elektrolyse an der Anode Co_2O_3 auftritt. *Bdl.*

H. Copaux. Oxydation der Acetate von Kobalt und Mangan durch Chlor [2]). — Das Acetat von Kobaltsesquioxyd scheint in Lsg. zu existieren und bei der elektrolytischen Oxydation von Kobaltoacetat zu entstehen. Doch kann man nur Salze des intermediären Co_3O_4 isolieren, nicht solche von Co_2O_3. Trägt man in 5 %ige Essigsäure, durch welche man einen langsamen Chlorstrom leitet, Kobaltacetat ein, filtriert, sättigt von neuem mit Chlor und verdunstet bei 20°, so erhält man Kristalle von der Zus. $[Co_3(C_2H_3O_2)_4]_4 . CoCl_2, 40 H_2O$. Oxydiert man eine Lsg. von Kobaltoacetat elektrolytisch, so ist das Verdunstungsprodukt ein grünes, amorphes Pulver, dessen Zus. nicht immer streng dem Oxydationsgrad Co_3O_4 entspricht. Löst man dieses grüne Pulver in Essigsäure und setzt es mit $CoCl_2$ um, so erhält man das obige Produkt von derselben Kristallform und Zus. In der erwähnten Verb. nimmt Vf. eine schwache Säure, eine Kobaltokobaltiessigsäure an. Behandelt man Manganoacetat analog dem Kobaltsalz, so kommt man zu dem von Christensen schon dargestellten Acetat des Mangansesquioxydes. Die Konz. der Fl. ist von großem Einfluß auf das Reaktionsprodukt. Bei einem Gehalt von 40 Proz. Manganoacetat wird die Fl. bei entsprechender Behandlung intensiv rot, bleibt aber klar und scheidet auf Zusatz von 2 Vol. Eisessig Manganiacetat ab. Chlor zersetzt eine wässerige 15 %ige Lsg. von Manganoacetat und es fällt Manganmanganit aus. *Tr.*

N. Orlov. Über einige neue Salze des dreiwertigen Kobalts und des vierwertigen Urans [3]). — Beim Auflösen des Kobaltihydroxyds in einer Mischung von Oxalsäure und oxalsaurem Ammonium erhält man ein Doppelsalz von grüner Farbe, welches durch Umkristallisieren aus wäss. A. gereinigt werden kann. Die Verb. hat die Formel $Co_2(C_2O_4)_3 . 2 NH_4HC_2O_4 . 12 H_2O$ und wird als *Ammoniumsalz der Kobaltioxalsäure* aufgefaßt, da in ihr weder Oxalsäure noch Co auf gewöhnlichem Wege nachzuweisen ist. Beim Auflösen von UFl_4 in einer Lsg. von oxalsaurem Ammonium erhält man eine dunkelgrüne Lsg. von violetter Fluorescenz und aus ihr die Kristalle eines Doppelsalzes $UFl_4 (2 NH_4)_2C_2O_4 . 4 H_2O$. *Kpn.*

A. de Schulten. Künstliche Darstellung des Erythrins, Annabergits und Cabrerits [4]). — Erythrin, $Co_3(AsO_4)_2 + 8 H_2O$, wurde in der gleichen Weise wie Bobierrit hergestellt. Annabergit, $Ni_3(AsO_4)_2 + 8 H_2O$, wurde durch Eintropfen von Dinatriumarseniatlsg. in Nickelsulfatlsg. gewonnen. Cabrerit wurde in kleinen, monoklinen Kristallen, die dem Hoernesit ähneln, erhalten aus $Na_2HAsO_4 + 7 H_2O$, $MgSO_4 + 7 H_2O$ und $NiSO_4 + 7 H_2O$. Die Kristalle enthalten außer

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 9. — [2]) Compt. rend. **136**, 373—375. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1247—1249. — [4]) Bull. soc. franç. Minéral. **26** 87—90; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 803.

$Ni_3(AsO_4)_2 + 8\,H_2O$ noch das analoge Magnesiumsalz, doch wird der Magnesiumsalzgehalt um so geringer, je öfter Nickelsalz zugesetzt wird. *Hz.*

Julius Sand und Otto Genßler. Über Pentamminnitrosokobaltsalze [1]). — Leitet man in ammoniakalische Kobaltchlorürlsg. von best. Konz. bei vollkommenem Luftabschluß NO, so erhält man schwarze Kristalle des Chlorides $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}Cl_4$, das durch Wasser unter NO-Entw. zersetzt wird. Erfolgt das Einleiten von NO in eine ammoniakalische Kobaltosulfat- oder -nitratlsg., so entstehen ziegelrote Fällungen von den Formeln $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 1\,H_2O$ bzw. $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(SO_4)_2 + 1\,H_2O$. Die beiden letztgenannten Verbindungen werden durch Wasser nicht zersetzt, verhalten sich wie echte Kobaltiammonsalze und sind als Derivate einer komplex gebundenen Säure von der Zusammensetzung der NOH mit dreiwertigem Co aufzufassen. Dargestellt und analysiert sind von den Vff. noch die folgenden Verbindungen: $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + AgNO_3$, gelbe Nadeln, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2\,HNO_3$, blaßroter Ndschlg.; $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(ClO_4)_4 + 2\,HNO_3$, schwach rötlich gefärbter Ndschlg.; $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + H_2SO_4$, hellrote Kristallflitter. *Tr.*

Julius Sand und Otto Genßler. Über Pentamminnitrosokobaltsalze [2]). — Diese Arbeit beschreibt zum Teil dieselben Verbb. wie die oben besprochene Mitteilung. Beschrieben wird die Darst. des *schwarzen Pentamminnitrosokobaltnitrats*, $(NO_3)_2Co[(NH_3)_5(O{=}N)]\ldots[(N{=}O)(NH_3)_5]Co(NO_3)_2$, welches schöne schwarze Kristalle bildet, die durch W. oder verd. Säuren unter NO-Entw. und Bildung von Co-Salz zersetzt werden. Im Vakuum lagert sich das schwarze Nitrat nach wenigen Stunden in eine rote Substanz um, die mit H_2O u. s. w. nicht mehr NO entwickelt. Das analoge schwarze Chlorid besitzt nur geringe Umlagerungstendenz. Aus der roten Reihe der Pentamminnitrosokobaltsalze sind folg. Verbb. beschrieben: $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 1\,H_2O$. Dieses rote Nitrat ist nicht l., aber vollkommen in W. l. Von den charakteristischen Fällungen, welche die wässerige, tiefrot gefärbte Lsg. des Nitrats mit versch. Reagenzien liefert, sind die folgenden beschrieben: *Verb.* $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NH_3)_4 + AgNO_3$, braunstichig gelbe Nadeln; *Verb.* $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + {}^1/_2\,Pb(NO_3)_2$, glänzende, gelbrote Nadeln. Sowohl das rote Nitrat als auch das entspr. Sulfat verbinden sich mit Mineralsäuren zu Salzen, die durch H_2O nicht zersetzt werden. Die Mineralsäuren kondensieren sich mit den Nitrososalzen unter H_2O-Austritt. Dargestellt sind die folgenden Kondens.Prodd.: $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2\,HNO_3 - 1\,H_2O$, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(ClO_4)_4 + 2\,HNO_3 - 1\,H_2O$, entsteht aus Nitrat und $HClO_4$, krist. blaß rotgelbe Fällung, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 1\,H_2SO_4 - 1\,H_2O$, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2\,HJ - 1\,H_2O$, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_9H_2O(C_2O_4H)_4 + 1\,C_2O_4H_2 - 1\,H_2O$, hellrote, prismatische Nadeln, aus dem roten Sulfat und einer wäss. Oxalsäurelsg. erhalten. Nebenbei entsteht im letzten Falle ein purpurrotes, durch A. fällbares Sulfat, das mit Oxalsäure ein übersaures Salz von der Zus. $SO_4[Co_2(SO_4)_2](NH_3)_{10} + {}^1/_2\,C_2O_4H_2$ bildet. Rotes ursprüngl. Sulfat gibt mit rauch. HCl purpurrotes *Chloropurpureochlorid*,

[1]) Ber. 36, 2083—2086. — [2]) Ann. Chem. 329, 194—209.

$Cl_2Co(Cl)(NH_3)_5$. Es wird also die kompl. gebundene Stickstoffsäure ausgetrieben. Analog verhält sich das rote Sulfat gegen konz. H_2SO_4. Hierbei entsteht N_2O. Rotes Pentamminnitrosokobaltnitrat gibt mit konz. JK-Lsg. einen braunroten Körper, vermutlich von der Zus. $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_2J_2 + 1\,KJ$. Die Arbeit enthält auch die Darst. des roten Pentamminnitrosokobaltsulfats. *Tr.*

Julius Sand. Über Kobalto- und Kobaltirhodanverbindungen [1]). — Vf. hat das Kobaltoammoniumrhodanid, $Co[(SCN)_4](NH_4)_2$, in wasserfreier amylalkoholischer Lsg. mit Ammoniak, Anilin, Pyridin und Phenylhydrazin umgesetzt und ist dabei zu folgenden neuen komplexen Verbb. gelangt. Ammoniak lieferte als Hauptprodukt ein rosarotes Kristallpulver von *Kobaltotetramminrhodanid*, $Co[(SCN)_2(NH_3)_4]$, neben *Kobaltohexamminrhodanid*, $Co[(NH_3)_6](SCN)_2$. Letzteres ist im Filtrat der erstgenannten Verb. enthalten und geht beim Luftdurchleiten in gelbgrüne Nadeln von *Oxykobaltiakrhodanid*, $Co_2(NH_3)_{10}(SCN)_4O_2$, über. Ein schön malachitgrün gefärbtes *Oxykobaltiakcyanat*, $Co_2(NH_3)_{10}(OCN)_4O_2$, wurde aus Kobaltokaliumcyanat und NH_3 bereitet. Das Kobaltotetramminrhodanid gibt mit Jod zwei Jodide, *Kobalti-(iso)-rhodanatopentamminjodid*, $Co[NCS.(NH_3)_5]J_2$, tief zinnoberrote Kristalle und *Kobaltidirhodanatotetramminjodid*, $Co(NCS)_2(NH_3)_4]J$, gelbes Kristallpulver. Kobaltoammoniumrhodanid und Pyridin liefert pfirsichblutrote Prismen von *Kobaltotetrapyridinrhodanid*, (α) $Co(SCN)_2(C_5H_5N)_4$, das in ein Isomeres, die in dunkelbraunen Kristallen kristallisierende β-Verb. durch Jod übergeführt wird. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lsg. der α- oder β-Verb. entsteht *Kobaltodipyridinrhodanid*, $Co(C_5H_5N)_2(SCN)_2$, dunkelviolettbraune Kristalle. *Kobaltodianilinrhodanid*, $Co(C_6H_5NH_2)_2(SCN)_2$, bildet dunkelrotviolette Kristalle, *Kobaltohexaphenylhydrazinrhodanid*, $Co(C_6H_5NH.NH_2)_6(SCN)_2$, rosarote, feine Nadeln. *Tr.*

A. Miolati und F. W. Grottanelli. Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumtetranitritodiaminkobaltit [2]). — Löst man in einer kalt gesättigten Lsg. von Oxalsäure bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade $Co(NO_2)_4(NH_3)_2K$ auf, indem man nach und nach das feingepulverte Salz einträgt, so färbt sich die Lsg. schön dunkelrot und Nitrosodämpfe entweichen. Die Wasserbadhitze darf nicht zu groß sein, auch nehme man nicht zuviel Substanz, weil sonst Kobaltoxalat sich bilden kann. Beim Erkalten der Lsg. erhält man bei richtiger Einhaltung der Versuchsbedingungen ein schön krist. dunkelrotes Salz, $Co(NH_3)_2(NO_2)_2.C_2O_4K$. Zwei NO_2-Gruppen sind durch C_2O_4 ersetzt. Das Salz ist wenig lösl. in H_2O. Mit $AgNO_3$ gibt das Salz beim Erhitzen und nachherigem Erkalten ein rotes krist. Ag-Salz, $Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4Ag$. Eine Quecksilberoxydulverbindung, $Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2H_4Hg$, bildet rosarote, glänzende, nadelförmige Kristalle. Aus dem Ag-Salz mit $PbCl_2$ in der Hitze resultiert ein dunkelrotes, kristallinisches Bleisalz, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]_2Pb$. Diese Salze beweisen die Existenz eines einwertigen Säurekomplexes $Co[(NO_2)_2(NH_3)_2C_2O_4]$. *Tr.*

A. Werner und N. Goslings. Über Carbonatopentamminkobaltsalze [3]). — Die Schwierigkeiten, die manchen Forschern die Deutung

[1]) Ber. 36, 1436—1447. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 268—271. — [3]) Ber. 36, 2378—2382.

von Acidometalliaken mit mehrwertigen Säureresten bereitet hat, sucht Vf. durch die vorliegende Abhandlung zu heben, indem er als Beispiel Carbonatopentamminsalze anführt. Diese Salze entsprechen der Formel $[O_3C.Co(NH_3)_5]X$, sind braun- bis violettrot gefärbte Verbb., die in Wasser leicht löslich sind und den Carbonatrest in fester Bindung enthalten. Beschrieben hinsichtlich Darstellung und Eigenschaften sind *Carbonatopentamminkobaltnitrat*, *-bromid* und *-jodid*, die entsprechend der obigen Formel zusammengesetzt sind und alle drei mit 1 Mol. H_2O kristallisieren. Das erstgenannte Salz entsteht, wenn eine Kobaltnitratlsg. nach dem Vermischen mit Ammoniumcarbonat und 20%igem NH_3 an der Luft bei Zimmertemperatur stehen bleibt. Aus dem Nitrat erhält man durch Umsetzung mit Brom- bzw. Jodkalium die beiden anderen Salze. *Tr.*

Mangan.

Isabellenhütte Dillenburg. Manganaluminiumbronze. [D. R.-P. Nr. 144340][1]). — Die Bronzen erhalten einen Gehalt an Aluminium, welcher die Hälfte des Mangangehaltes (10 Proz. und weniger) beträgt. Durch Zusatz weiterer Metalle, wie Pb, Zn, Ni, lassen sich die mechanischen Eigenschaften und die Gießfähigkeit derartiger Legierungen verbessern. *Op.*

Isabellenhütte Dillenburg. Verfahren zur Darstellung magnetisierbarer Manganlegierungen. [D. R.-P. Nr. 144584][2]). — In Manganmetall oder Manganlegierungen, insbesondere Mangankupfer, werden die Elemente Al, Sn, As, Sb, Bi oder B eingeführt und zwar in der Art, daß die Legierungen mindestens 3 Proz. der genannten Elemente und nicht weniger als 9 Proz. Mangan enthalten. *Op.*

Th. Naske und A. Westermann. Zur Kenntnis des technischen Ferromangans[3]). — Da Mn_3C schon durch H_2O bei gewöhnlicher Temperatur, nicht aber Fe_3C, unter diesen Umständen zerlegt wird, so haben Vff. unter der Annahme, daß die bei Einw. von H_2O auf Ferromangan gebildeten Gase lediglich als Zersetzungsprodd. der in der Legierung gelösten Mangankohlenstoffverbb. anzusehen sind, versucht Schlüsse auf das Verhalten des C im Ferromangan und die Beziehungen zwischen Eisenmangan und C zu ziehen. Sie analysierten die untersuchten Ferromanganproben, die aus diesen Proben durch H_2O von 100° entw. Gase, bestimmten das Vol. der durch H_2O entw. Gase, bezogen auf 1 g Substanz, ferner den C im erschöpften Rückstande und studierten schließlich die Einw. von verd. Mineralsäuren auf die Ferromanganproben sowie die hierbei entw. Gase. Vff. kommen auf Grund ihrer Vers. nun zu folgenden Schlüssen. Durch Einw. von H_2O auf manganreiche Eisenmanganlegierungen wird in der Kälte langsam, mit zunehmender Temp. lebhafter, ein Gasgemenge entbunden, das aus H, ges. und unges., leichten, schweren und festen Kohlenwasserstoffen sowie N besteht. Kohlenwasserstoffe und N rühren von der Zers. der Mn-Kohlenstoff- und Mn-Stickstoffverb. her. Das Verhältnis der einzelnen Gemengteile und das Vol. des durch H_2O entw. Gases ist für FeMn-Leg. von gl. Zus. konstant.

[1]) Patentbl. **24**, 1457. — [2]) Daselbst. — [3]) Stahl **23**, 243—248.

Mit zunehm. Werte für Mn %/Fe % nimmt das auf die Gew. Einheitsleg. bezogene Gasvol. zu und ist letzteres von absol. C-Gehalt unabhängig. Mit wachsendem Verh. Mn %/Fe % nimmt sowohl die auf die Gew. Einheitsleg. als auch auf den Ges. C-Gehalt bezogene Menge des aus den Kohlenwasserst. ber. C, (C_{Mn}) proz. zu, die Menge des im oxyd. Rückst. vorhandenen C, (C_{Fe}) in demselben Maße ab. Die Quotienten Mn %/Fe % : CMn %/CFe % stehen im direkten, wachsenden Verhältnis. Der N im Ferromangan ist an Mn gebunden. Die Menge des leg. N steigt mit zunehmendem Mn-Gehalt. Stickstoffmangan wird leicht durch H_2O in N, NH_3 und (NH_4)-Salze zersetzt. Ferromangan und verd. Säuren geben Gasgemenge mit viel H, sonst ist die Zerlegung der Carbide und Nitride wie bei H_2O, auch elementarer N tritt auf. *Tr.*

Léon Guillet. Über die Eigenschaften und die Konstitution von Manganstahl [1]). — Vf. hat Manganstahle, von 0,1 bis 0,25 Proz. C bzw. 0,7 bis 0,95 Proz. C und wachsendem Mn-Gehalt (0 bis 33 Proz.) mikrographisch, sowie auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Die hierbei erhaltenen Resultate zeigen vollkommene Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen. Außerdem konnte große Ähnlichkeit zwischen Mn- und Ni-Stahl konstatiert werden. Versuche, bei denen auf Stoß geprüft wurde, zeigten, daß wenig karburierte Stahlsorten, die unter 4 bis 5 Proz. Mn enthielten, keineswegs zerbrechlich sind. *Tr.*

P. Lebeau. Über zwei Mangansilicide [2]). — Ein *Mangansilicid*, $SiMn_2$, erhielt Vf., als er eine Legierung von Cu und Mn mit Si in einem Kohletiegel zwei Minuten mit einem Strome von 400 Amp. und 70 Volt erhitzte und den Metallregulus dann abwechselnd mit verd. HNO_3 und verd. NaOH behandelte. Auch durch Reduktion einer getrockneten Mischung von Kieselfluorkalium (264 g), Mn_3O_4 (92 g) und 100 g Cu mittels Na (184 g) erhält man das genannte Silicid. $SiMn_2$ bildet sehr glänzende Prismen von quadratischem Aussehen. $D_{15} = 6,20$. Sie ritzen Glas, nicht aber Quarz. Verd. und konz. HCl löst die Verb., während sie von HNO_3 nicht merklich, selbst in der Wärme, angegriffen wird. Von verd. Alkalilauge wird sie langsam zersetzt. Ein *Mangansilicid*, SiMn, läßt sich nach der ersten Methode darstellen, wenn man andere Mengenverhältnisse wählt oder bildet sich nach dem zweiten Verfahren, wenn 215 g Kieselfluorkalium, 23 g Mn_3O_4, 50 g Cu und 100 g Na miteinander erhitzt werden. SiMn bildet schöne tetraëdrische, stark glänzende Kristalle. $D_{15} = 5,90$. Es ist härter als $SiMn_2$, ritzt Topas, aber nicht Korund. Halogen zerstört die Verbindung leicht. O und Wasserdampf bewirken nur über 1000° eine oberflächliche Oxydation. Kohlenstoff und Silicium reagieren mit dem geschmolzenen Silicid. Im ersten Falle entsteht im elektrischen Ofen Kohlenstoffsilicid und Mn; im zweiten Falle erhält man eine Si-reichere Mischung. Gasförmige Halogenwasserstoffe greifen Mangansilicium leicht an, H_2S ist bei 800° ohne Wirkung, HNO_3 und H_2SO_4 sind in der Kälte und Wärme ohne Wirkung, konz. kochende HCl greift nur langsam oberflächlich an. Diese Eigenschaft läßt sich verwerten, um SiMn von $SiMn_2$, welches rasch gelöst wird, zu trennen. *Tr.*

[1]) Compt. rend. **137**, 480—482. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 185—188; Compt. rend. **136**, 89—92.

P. Lebeau. Über die Gleichgewichte, welche zwischen Kupfer, Silicium und Mangan entstehen und über das Mangansilicid Si_2Mn[1]). — Aus den Versuchen des Vf. hat sich ergeben, daß Kupfersilicid oder besser Si-haltiges Cu im geschmolzenen Zustande ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Metallsilicide und selbst für Si ist. Vf. hat nun Metallreguli mit konstantem Cu- und Mn-Gehalt bereitet, den Gehalt an Si aber variieren lassen, indem er mit Na bei Ggw. von Cu eine Mischung von K_2SiF_6 und Mn_3O_4 reduzierte, die Menge des K_2SiF_6 aber bei den einzelnen Versuchen erhöhte. Der nach Behandlung mit HNO_3 und NaOH verbleibende Rückstand entsprach bei einem Gehalte von weniger als 10 Proz. der Formel $SiMn_2$. Mit der Zunahme des Si über 10 Proz tritt eine Zunahme an tetraëdrischen Kristallen ein und bei 15 Proz. Si besteht der Rückstand nur aus SiMn. Bei 30 Proz. Si beobachtet man wieder die Bildung kleiner oktaëdrischer, weniger glänzender Kristalle, die von verd. NaOH leicht angegriffen werden. Mit zunehmendem Si-Gehalt erhält man schließlich einen Regulus, der in der angedeuteten Weise behandelt, eine sehr gut kristallisierte, homogene Masse liefert, die aus nahezu reinem Si_2Mn besteht. Dieses Silicid bildet dunkelgraue, oktaëdrische Kristalle. $D_{18} = 5{,}24$. HNO_3 und auch HCl greift sie nicht an, HF löst sie leicht, ebenso werden sie rasch von konz. Alkalilaugen zersetzt. Hiernach ist die Existenz dreier Silicide, $SiMn_2$, SiMn und Si_2Mn dargetan. *Tr.*

P. Lebeau. Über die industriellen siliciumhaltigen Mangane[2]). — Vf. hat ein derartiges *Manganosilicium* mit 20 Proz. Si, das aus einer Fabrik von Rochefort sur Mayenne stammt, untersucht. Dasselbe läßt sich leicht zerstoßen und hat eine sehr unregelmäßige, glänzende, wenig veränderliche Bruchfläche. Es läßt sich polieren und sieht dann ähnlich wie Stahl aus. Um die Mangansilicide zu isolieren, wurde das Material abwechselnd mit HNO_3 und NaOH behandelt. Der Rückstand zeigte unregelmäßige Körner und prismatische Kristalle, die mit denen von $SiMn_2$ identisch sich erwiesen. Die Analyse der Körner spricht für ein Gemisch von $SiMn_2$ und SiMn. Manganosilicium wird von konz. HCl langsam, aber völlig unter Zurücklassung von Karborund gelöst. Ein nach dem Goldschmidtschen Verfahren bereitetes Mn enthielt 5,25 Proz. Si und ging bei Behandlung mit verd. HNO_3 völlig in Lsg., was vermutlich die Abwesenheit von $SiMn_2$ erkennen läßt. Man könnte vielleicht auch diese Erscheinung durch ein metallreicheres Silicid erklären, das von Säuren leichter angegriffen wird. Nach anderen Versuchen des Vf. entsteht $SiMn_2$ auch bei großem Mn-Überschuß, wenn man seine Löslichkeit in diesem Metall durch Zufügen einer gewissen Menge Cu vermindert. *Tr.*

A. Trillat. Prüfung auf Blei und Mangan[3]). — Vf. schlägt Tetramethyldiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, das man aus Dimethylanilin und Formaldehyd bereitet, als Reagens für Pb und Mn vor. Die organische Base gibt in essigsaurer Lsg. infolge der Bildung des zugehörigen Benzhydrols mit gewissen Dioxyden eine sehr intensive Blaufärbung. Blei, das mittels ClONa in PbO_2 verwandelt ist, gibt noch bei einer

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 188—191. — [2]) Daselbst, S. 797—798. — [3]) Compt. rend. **136**, 1205—1207.

Menge von 1 : 3000000 eine deutliche Rk. Andere Bleiverbb. außer PbO_2 geben diese Rk. nicht. Auf diese Weise kann man Pb im Leitungswasser nachweisen. Auch Mn läßt sich nach seiner Umwandlung in MnO_2 leicht mittels dieses Reagens erkennen. Zur Bereitung des oben genannten Reagens erhitzt man Dimethylanilin, Formaldehyd, W. und H_2SO_4 eine Stunde lang auf dem Wasserbade, treibt mit Wasserdampf das nicht in Rk. getretene Dimethylanilin ab, kristallisiert die allmählich erstarrende Base aus Alkohol um und löst dann 5 g derselben in 100 ccm H_2O unter Zusatz von 10 ccm reiner Essigsäure. Das Reagens muß vor dem Lichte geschützt werden. Das Reagens darf nicht blau gefärbt sein, auch diese Färbung beim Erhitzen nicht annehmen. Mineralsäuren dürfen bei dem Nachweis, selbst in Spuren nicht zugegen sein. *Tr.*

H. Raab und L. Wessely. Zur Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan[1]). — Vff. besprechen die Ausfällung des Mn als fleischfarbenes bzw. grünes Schwefelmangan. Um bei dem grünen Mangansulfür das Kleben am Filter zu verhüten und es für eine Loslösung geeignet zu machen, schlagen Vff. vor, das grüne Schwefelmangan nach dem Auswaschen mit verd. Schwefelammon, einmal mit Alkohol zu übergießen. Nach ein- bis zweistündigem Trocknen läßt sich dann der Niederschlag nahezu vollständig in großen Schuppen ablösen. Fällt man so, daß nur wenige Minuten für den Übergang von fleischrot nach grün genügen, so setzt sich MnS so rasch ab, daß man es bereits nach einer Viertelstunde sammeln kann. *Tr.*

Harry E. Walters. Die volumetrische Bestimmung von Mangan in Eisen und Stahl[2]). — Stehman[3]) hat, als er bei Bestimmung des Mn in Fe Bleioxyd durch Ammoniumpersulfat ersetzte und mit Natriumarsenit titrierte, eine Trübung des Ag-Salzes beobachtet. Entfernte er jedoch vor der Titration das Ag-Salz als AgCl, so konnte die Übermangansäure richtig mit Natriumarsenit titriert werden. Vf. hat nun früher ebenfalls infolge einer Rk. zwischen $AgNO_3$ und Persulfat ungleiche Werte bei der Titration erhalten. Vf. zweifelt nun, daß eine Fällung als AgCl nötig ist, wenn man die Lsg. vor der Titration kühlt und hat dementsprechende Versuche ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Resultate gut übereinstimmten, wenn die Übermangansäurelsg. kalt verarbeitet wurde. Es ist dabei gleich, ob man Ag beseitigt oder nicht. Zur Titration kann H_2O_2 ebensogut wie Natriumarsenit benutzt werden. Der Endpunkt der Titration ist nicht allzuscharf, doch ist er nicht schärfer, wenn man Ag entfernt. Ist Ag nicht entfernt, so muß man rasch titrieren, da Persulfat und $AgNO_3$ in Lsg. reagieren und sonst beim Stehen die Färbung wiederkommt. *Tr.*

J. Malette. Manganbestimmung im Stahl[4]). — Das Verfahren beruht darin, daß man Mn in HNO_3 löst, mit PbO_2 oder Pb_3O_4 erhitzt und die entstehende $HMnO_4$ colorimetrisch vergleicht. 1 g Stahlfeile werden nach und nach mit HNO_3 (20 ccm) (1,2) übergossen, das Ganze zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm dieser Lsg. versetzt man alsdann mit 15 ccm HNO_3 (36° Bé, frei

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 433—434. — [2]) Chem. News **88**, 241—242; Amer. Chem. Soc. J. **25**, 392—394. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 1206. — [4]) La Revue techn. **24**, 327; Stahl **23**, 1204.

von N_2O_3), erhitzt im Sandbade auf 90° und nach weiterer Zugabe von 1 g Pb_3O_4, das vorher ausgeglüht war, die Fl. noch drei bis vier Minuten. Nach nochmaligem Pb_3O_4-Zusatz läßt man schnell erkalten, füllt auf 50 ccm auf, filtriert durch Asbest und vergleicht die Lsg. mit einer titrierten Permanganatlsg., die 1,582 g im Liter enthält. *Tr.*

Emile Jaboulay. Bestimmung des Mangans im Stahl[1]). — Es handelt sich hier um eine Modifikation der Schneiderschen Methode. 1 g Substanz löst man in 20 ccm HNO_3 (1,2) in der Siedehitze, fügt dann noch 20 ccm Säure und nach dem teilweisen Abkühlen Wismuttetroxyd in geringem Überschuß hinzu. Nach dem Filtrieren durch Asbest verdünnt man auf 100 ccm, fügt überschüssiges H_2O_2 hinzu und titriert den Überschuß mit $KMnO_4$. Die H_2O_2- und $KMnO_4$-Lsgg. werden unter denselben Bedingungen, d. h. in 40 ccm HNO_3 und 60 ccm H_2O aufeinander eingestellt. *Tr.*

Alwin Mittasch. Über die Genauigkeit der Acetatmethode bei der Trennung von Eisen und Mangan[2]). — Die Arbeit bezweckt, festzustellen, unter welchen Bedingungen die bekannte Acetatmethode, über die sich widersprechende Angaben in der Literatur vorfinden, auch bei nur einmaliger Fällung zufriedenstellende Resultate liefert. Berücksichtigt wurde bei dieser Untersuchung der Einfluß des Säuregehaltes, die Menge des fällenden Acetates sowie Verdünnung und Temperatur. Es ergab sich, daß in schwach saurer Lsg. durch einmalige Fällung Fe und Mn nach der genannten Methode sich trennen lassen. Am vollständigsten wird die Trennung, wenn die Mengen des neutralen Acetates und der Essigsäure ungefähr in mol. Verhältnis stehen. Die Menge der Essigsäure richtet sich nach der Rk. des verwendeten Acetates. Ein durch zuviel Essigsäure verursachter Fehler läßt sich durch Anwendung einer größeren Menge neutr. Acetates ausgleichen. Die Essigsäure setzt man am besten nach dem Auftreten eines geringen, nicht wieder verschwindenden Niederschlages hinzu, das Acetat gibt man in der Siedehitze zu und verwendet an Stelle des Na-Salzes besser das NH_4-Salz. Zum Schluß der Arbeit wird die Ausführung der Trennungsmethode ausführlich beschrieben. *Tr.*

M. Dittrich. Über eine neue Methode zur Trennung von Eisen und Mangan[3]). — Die Methode, welche eine scharfe Trennung der beiden Metalle gestatten soll, besteht darin, daß man zu der Lsg., welche das Eisen während der ganzen Operation als Ferrosalz enthalten muß, Cyankalium und Natriumsulfit fügt und dann nach der hydrolytischen Spaltung der Cyanverb. des Mangans Natronlauge zugibt, durch welche das komplexe Eisensalz nicht verändert wird. Da der so entstehende Manganniederschlag schlecht filtriert, führt man ihn mittels 3 proz. H_2O_2 in Mangansuperoxydhydrat über. Die komplexe Cyanverb. des Eisens wird schließlich durch Erwärmen mit Persulfaten in schwefelsaurer Lsg. zerlegt und das Eisen dann in bekannter Weise bestimmt. *Tr.*

G. von Knorre. Über die Bestimmung des Mangans bei Anwesenheit von Eisen[4]). — Vf. hat seine schon früher mitgeteilte Methode zur

---

[1]) Rev. gén. d. Chim. pure et appl. **6**, 119; Stahl **23**, 837. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **42**, 492—509. — [3]) Ber. **36**, 2330—2333. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 905—911.

Mn-Bestimmung, bei der das Mn aus seinen Lsgg. durch überschüssiges Persulfat bei Siedehitze als Superoxydhydrat gefällt und letzteres dann titrimetrisch bestimmt wird, noch geprüft, ob diese sich auch zur Bestimmung von Mn in eisenhaltigen Substanzen verwerten lasse. Die Versuche der bloßen Mn-Fällung zeigen, daß aus neutr. sowie saurer Lsg. der erhaltene Mn-Niederschlag auf 1 Mn genau oder doch ziemlich genau 2 At. O enthält, während in ammoniakalischer Lsg. der gefällte Niederschlag weniger O enthält, obgleich alles Mn gefällt wird. Bei der Fällung des Mn aus eisenhaltigen Lsgg. arbeitet man am besten in schwefelsaurer Lsg. mit der richtig bemessenen Menge freier Säure. Man kocht 15 bis 20 Min. und filtriert bei kleinen Mn-Mengen durch dichte, feinporige Filter. Für die Titration mit H_2O_2 gibt Vf. folgende Vorschriften. Das überschüssige Persulfat muß durch 15 bis 20 Min. währendes Kochen zersetzt werden, man kühlt dann vor dem H_2O_2-Zusatz auf Zimmertemp. ab und titriert, sobald vollständige Lsg. des Mn-Niederschlages erfolgt, den Überschuß von H_2O_2 sofort mit $KMnO_4$. Weitere Versuche lehrten, daß die Ergebnisse der Mn-Bestimmung durch die Anwesenheit von P im Eisen bzw. Eisenerzen in praktisch merklicher Weise nicht beeinflußt werden. *Tr.*

G. von Knorre. Über die Manganbestimmung durch Persulfat[1]. — Vf. hat in einer früheren Mitteilung[2] gezeigt, daß man aus einer Lsg. eines Manganoxydulsalzes mit überschüssigem Ammoniumpersulfat alles Mn als $MnO_2 . H_2O$ niederschlagen und dieses dann titrimetrisch bestimmen kann, vorausgesetzt, daß nicht zuviel Chloride anwesend sind. Cu, Zn, Ni, Fe werden zwar teilweise von $MnO_2 . H_2O$ mit niedergerissen, haben jedoch keinen nachteiligen Einfluß auf die titrimetrische Bestimmung. Nur Co- sowie Pb-Salze müssen nach Vf. vorher entfernt werden. Dittrich und Hassel[3] geben an, daß sich dieses Verfahren zur Trennung des Mn von anderen Metallen verwerten lasse, da nur eine Spur der fremden Metalle mit niedergerissen würde. Vf. zeigt an einigen Beispielen, daß diese Methode sich zu einer scharfen Trennung nicht verwerten läßt. Höchstens könne man das Mn von der Hauptmenge der übrigen Metalle trennen und dann die Trennung des Mn im $MnO_2 . H_2O$-Niederschlag nach anderen Trennungsmethoden ausführen. *Tr.*

M. Dittrich. Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen[4]. — Bezugnehmend auf obige Mitteilung von v. Knorre teilt Vf. den von ihm zur Trennung eingeschlagenen Weg mit. Er verwendet eine stark verd., kalte Lsg. der Salze (400 bis 500 ccm), gibt 10 ccm 10%iger H_2SO_4 oder besser HNO_3, sowie etwa 20 ccm 10%iger Ammonpersulfatlsg. hinzu, erwärmt langsam unter Umrühren auf dem Wasserbade und filtriert nach zwei bis drei Stunden ab. Durch langsames Fällen soll das Mitreißen fremder Metalle vermieden werden. Daß eine gute Trennung sich bewerkstelligen läßt, wird durch ein Beispiel (Mn und Ca) bewiesen. In dem Mn-Niederschlage war allerdings ein minimaler Kalkgehalt bemerkbar. Durch Auswaschen mit warmer,

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 53—54; vgl. diesen JB., S. 263. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1149. — [3]) Ber. 35, 3266, 4072; vgl. diesen JB., S. 263. — [4]) Chemikerzeit. 27, 196.

2%iger HNO_3 und Nachwaschen mit heißem H_2O kann das Mn aber Ca-frei erhalten werden. *Tr.*

H. Baubigny. Bedingungen zur Bestimmung von Mangan in saurer Lösung durch Persulfate[1]. — Erhitzt man eine Lsg. von Alkalipersulfat, so entweicht Sauerstoff und die Fl. wird sauer. Trotz dieser sauren Rk. kann man aber Mangan als Peroxyd mittels Alkalipersulfat fällen. Vf. hat nun untersucht, welchen Einfluß freie Mineralsäure (H_2SO_4 oder HNO_3), wenn sie in der ursprünglichen Fl. vorhanden ist, auf die Manganfällung ausübt. Es ergab sich, daß die Fähigkeit des Mangans, sich zu oxydieren, mit wachsender Säuremenge abnimmt. Durch Vermehrung der Persulfatmenge kann der nachteilige Einfluß der freien Säure beseitigt werden und man kann, wenn die freie Säure gewisse Grenzen nicht überschreitet, noch das Mn bestimmen. Für denselben Säuregrad ist die Menge des Mn, die in Ggw. von H_2SO_4 durch eine gegebene Menge Persulfat gefällt wird, größer als diejenige, welche bei Anwendung von HNO_3 erhalten wird, vorausgesetzt, daß die sonstigen Versuchsbedingungen die gleichen sind. Ferner erfolgt bei Ggw. von H_2SO_4 die Oxydation rascher als bei Anwendung von HNO_3; man muß im letzteren Falle die Erhitzungsdauer erhöhen. *Tr.*

H. Baubigny. Beobachtungen, die sich auf die Fällungen des Mangans durch Überschwefelsäure in saurer Flüssigkeit beziehen[2]. — Im Anschluß an die im vorhergehenden Referate mitgeteilten Versuche hat Vf. geprüft, ob eine Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens bei sonst gleichen Bedingungen hinsichtlich der Acidität Veränderungen in den Resultaten bedinge. Es zeigte sich, daß die Menge Persulfat, die nötig ist, um eine bestimmte Menge Mn in saurer Lsg. zu fällen, nicht erheblich abhängig ist von dem Volumen der Lsg., wohl aber von der Acidität der Fl. und zwar der relativen, nicht der absoluten. Praktisch ist übrigens in saurer Lsg. die Anwendung des Persulfates begrenzt, da seine Wirkung in dem Maße von der Erhöhung der Temperatur abhängig ist, wie der saure Titer der Fl. selbst erhöht wird. In saurer Fl. muß man rasch operieren, weil in der Hitze die Überschwefelsäure sich viel rascher zersetzt als im Zustande eines neutralen Salzes und alle Säure, die, bevor sie oxydierend wirkt, sich zersetzt, verloren geht. *Tr.*

H. Baubigny. Studie über die Oxydationsart der Mangansalze durch Alkalipersulfate in saurer Flüssigkeit[3]. — Da die Manganmenge, die nach der Einwirkung des Persulfates gelöst bleibt, sich mit dem Säuregrad der Fl. vermehrt, so suchte Vf. die Ursache zu ergründen, da diese Tatsache im Widerspruch zu stehen scheint mit der Leichtigkeit, mit der das genannte Metall unter denselben Bedingungen MnO_2 gibt. Man beobachtet in saurer Lsg., daß, entgegen der neutralen Lsg. die Rk. weniger rasch erfolgt, besonders wenn man langsam erhitzt und daß anfangs eine der Übermangansäure eigene, blaß rosa Färbung auftritt. Vf. hat deshalb die Einwirkung von $KMnO_4$ auf eine saure Lsg. von $MnSO_4$ studiert. Während in neutraler, kalter Lsg. sofort eine Fällung eintritt, sobald ein Tropfen $KMnO_4$ zu einem Manganosalz zugefügt wird, ist in saurer Fl. die Rk. abhängig 1. von saurem Titer der Lsg.,

---

[1] Compt. rend. **136**, 449—451. — [2] Daselbst, S. 1325—1327. — [3] Daselbst, S. 1662—1664.

2. von der Konzentration der beiden Lsgg. und 3. von der Temperatur. Die Anwesenheit der freien Säure kann nicht nur eine Verzögerung, sondern sogar eine völlige Verhinderung der Oxydabscheidung bedingen. Findet eine Fällung statt, so erhält man immer nur MnO_2, da die überschüssige Säure Mn_2O_3 zersetzt und zu MnO_2 oxydiert. In der Wärme bleibt das Phänomen dasselbe, nur erfolgen die verschiedenen Phasen rascher. Beim Erhitzen eines Manganosalzes in saurer Lsg. mit Persulfat entsteht entweder direkt oder durch sekundäre Wirkung von $HMnO_4$ ein Salz von Sesquioxyd; letzteres zersetzt sich dann und wird schließlich in MnO_2 verwandelt, wenn man eine hinreichende Menge Persulfat anwendet. Je saurer die Flüssigkeit, desto größer ist daher die Menge des Mn, welches als Salz von Mn_2O_3 in Lsg. bleibt. Über 3 Proz. H_2SO_4 bedingt dann eine Färbung der Fl. *Tr.*

Max Salinger. Zur Kenntnis der Manganite[1]). — Mangandioxyd besitzt den Charakter einer schwachen Säure und bildet Salze, die sich von der manganigen Säure H_2MnO_3 ableiten. Mangandioxydhydrat rötet in feuchtem Zustande Lackmuspapier und macht aus Erdalkalicarbonaten CO_2 frei. Es werden zunächst die Bildungs- und Darstellungsmethoden der Dioxydhydrate besprochen. Solche Dioxydhydrate besitzen zum Teil nicht den vollen O-Gehalt oder enthalten Alkali bzw. andere Basen, so daß diese Körper als Manganomanganite, Alkalimanganite, Alkalimanganomanganite oder Gemische anzusehen sind. Diese Salze leiten sich ab von den Hydraten $H_2MnO_3H_2O$, $(MnO_2)_n$ oder $2H_2O(MnO_2)_n$. Die Versuche des Vf. bezweckten, festzustellen, ob Mangandioxydhydrat bei Ggw. von Metallsalzen mit Persulfat sich so ausfällen lasse, daß zwischen dem Dioxydhydrat und dem Metalloxyd ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis besteht. Als Fällungen von Mangansulfatlsgg. mit Persulfat bei Anwesenheit von Cu-Salzen ausgeführt wurden, machte sich bei diesen Niederschlägen die Tendenz zur Bildung von Manganiten von der Form $CuOxMnO_2 . y . H_2O$ bemerkbar. Bei Wiederholung dieser Vers. unter NH_3-Zusatz (10%ig), bzw. NH_3 und $(NH_4)_2SO_4$ oder CH_3COONa, die mit wechselnden Cu-Salzmengen ausgeführt wurden, war wohl die Tendenz zur Bildung von Manganiten unverkennbar, doch gelang es nicht, zu konstanten, von der Konz. unabhängigen stöchiometrischen Verhältnissen zu gelangen. Es wurden daher entspr. Vers. mit $AgNO_3$ angestellt, indem Mangannitrat, $AgNO_3$ und Ammoniumpersulfat in der Hitze sowie in der Kälte miteinander zur Rk. gebracht wurden. Es entstand eine *Verb.* $Ag_2O . 10MnO_2 + 3H_2O$. In der gleichen Richtung wurden Vers. mit Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Chromoxydsalzen gemacht. Im ersteren Falle entstand eine *Verb.* $3Fe_2O_3 . 10MnO_2 . 3H_2O$, bei Al bestand der Niederschlag hauptsächlich aus MnO_2 (93,76 Proz.), während nur 3,60 Proz. Al_2O_3 mit niedergerissen war. Cr_2O_3 wird mit MnO_2 nicht vereinigt, es läßt sich daher Cr von Mn in dieser Weise trennen. Bei Zn enthielt der Niederschlag nur wenig ZnO, die Hauptmenge bestand aus MnO_2. Vers., bei denen Kaliummanganat mit $ZnSO_4$ versetzt wurde, gaben eine Verb. $6ZnO . 2MnO_2 . 15H_2O$. Als eine alkalische Kaliummanganatlsg. mit $ZnSO_4$ behandelt wurde, entstand $27ZnO . 2MnO_2 . 25H_2O$(?).

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 322—352.

Da diese Versuche mit Kaliummanganat nicht das erwartete Ergebnis geliefert hatten, so wurde $KMnO_4$, $ZnSO_4$ mit H_2O_2 behandelt, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Bei gleicher Umsetzung zwischen $CuSO_4$, $KMnO_4$ und H_2O_2 schien ein *Kupferdimanganit*, $4\,CuO \,.\, MnO \,.\, 7\,MnO_2 \,.\, 8\,H_2O$, zu entstehen. Kobaltsulfat, $KMnO_4$ und H_2O_2 lieferte schließlich ein *Kobaltomanganit*, $CoO \,.\, MnO_2 \,.\, 2\,H_2O$. *Tr.*

George P. Scholl. Die elektrolytische Bestimmung von Mangan und seine Trennung von Eisen und Zink[1]. — Vf. hat HCOOH in Form ihres Na-Salzes bei der Mn-Elektrolyse verwertet. Es zeigte sich, daß, entgegen den Angaben von Kaeppel, Mn vollständig in Ggw. von dieser Säure niedergeschlagen werden kann. Bei Anwendung einer $MnSO_4$-Lsg. (0,11 g Mn) + 5 ccm HCOOH (1,06) = 10 ccm = 1 g HCOONa konnte in $1^1/_2$ Std. mit einem Strome von ND_{100} = 1,4 und 12 Volt (zu Anfang), 8,6 Volt (zu Ende) alles Mn gewonnen werden. Mehr als 5 ccm HCOOH (1,06) haben keinen guten Einfluß auf die Elektrolyse, sondern bewirken eine Verzögerung der Abscheidung. Weniger HCOOH darf jedoch auch nicht genommen werden, da sonst leicht an der Kathode braune Flecken entstehen, die aber durch Zufügen von HCOOH wieder in Lsg. gehen. Ggw. von Chromalaun veranlaßte unbefriedigende Resultate. Die Niederschläge von MnO_2 aus ameisensaurer Lsg. sind festhaftend und können gewaschen und erhitzt werden. HCOOH ist ein besserer Elektrolyt als CH_3COOH, da man nach Classen bei Anwendung der letzteren nicht mehr als 0,08 g Mn als Peroxyd abscheiden kann. Von den sonstigen noch vom Vf. untersuchten Säuren (Propions., Butters., Malons., Bernsteins., Weins. und Fumars.) gab höchstens die letztgenannte befriedigende Resultate. Bei Versuchen, die eine Trennung des Fe von Mn bezweckten, stellte sich heraus, daß, um Fe frei von Mn zu erhalten, es unbedingt notwendig ist, an der Kathode eine ganz gleichmäßige Stromdichte zu haben, d. h. alle Teile der Kathode müssen gleich weit von der Anodenoberfläche entfernt sein. Vf. benutzte deshalb zwei Platinbleche. Bei 0,1003 g Fe in einer Lsg. von Mangansulfat und Ferriammonsulfat gelang die Abscheidung des Fe, wenn die Lsg. 10 ccm Ammonformiatlsg., 3 g Ammonsulfat, 1 ccm 45 %igen HCOH enthielt und in einer Verdünnung von 130 ccm mit einer Spannung von 3,5 Volt zwischen den Elektroden und 1,4 n-D_{100} 4 Std. bei gew. Temperatur elektrolysiert wurde. Hierbei ließ sich jedoch Mn nicht elektrolytisch bestimmen. Ein Versuch, bei dem die FeMn-Lsg. nach Zusatz von 5 ccm HCOOH und sechsmaligem Zufügen von 0,1 g Na_2SO_3 4 bis 5 Std. bei gew. Temp. mit n-D_{100} 1,2 und 4,4 Volt elektrolysiert wurde, lieferte die richtige Fe-Menge, während Na_2SO_3 auf die Mn-Abscheidung verzögernd wirkte. Schließlich hat Vf. sein Verfahren in folgender Weise modifiziert. 10 ccm Mn-Lsg. + 10 ccm Fe-Lsg. wurden mit 5 ccm HCOOH (1,06) und 10 ccm Ammonacetatlsg. versetzt und nach dem Verdünnen mit 1,1 Amp. und 3,9 Volt elektrolysiert. Die Elektroden wurden dann gewaschen, das MnO_2 geglüht und gewogen, das Fe titrimetrisch ermittelt. Bei der Trennung von Zn oder Mn erhielt Vf. die besten Resultate, als er zu einer Lsg., die 0,1034 g Mn und 0,1 g Zn enthielt, 10 ccm HCOOH

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1045—1056.

(1,06) und 5 ccm ameisensaures Ammon [erhalten durch Neutral. von HCOOH (1,06) mit NH_3] setzte und 11 Std. mit 1,00n-D_{100} (Anode) und 1,66 (Kathode) elektrolysierte. *Tr.*

Hollard und Bertiaux. Elektrolytische Trennungen. 1. Mangan und Eisen, 2. Aluminium und Eisen oder Nickel, 3. Zink und Eisen [1]). — Um zu verhüten, daß bei der Trennung von Mn und Fe das MnO_2 auch Fe mit niederreißt, fügen Vff. SO_2 zu der zu elektrolysierenden Lsg. hinzu. Die Lsg. enthält von den Metallen die Sulfate, einige Tropfen freier H_2SO_4, 5 g Citronensäure, 25 bis 50 ccm einer ges. Lsg. von SO_2, NH_3 von 22° B und schließlich wird die Lsg. mit H_2SO_4 neutralisiert, dann aber wieder mit einigen Cubikcentimetern NH_3 alkalisch gemacht. Man schlägt Fe auf einer Kathode mit großer Oberfläche nieder, während die Anode geringe Oberfläche besitzt. Die Elektrolyse geschieht bei 40° mit etwa 1 Amp. bei etwa 300 ccm Fl. Ist die Menge SO_2 richtig gewählt, so setzt sich Fe völlig an der Kathode ab, bevor MnO_2 an der Anode abgeschieden wird. Das Eisen löst man dann von der Elektrode und bestimmt es in bekannter Weise titrimetrisch mit $KMnO_4$. Um Mn zu fällen, wählt man eine große Anode und kleine Kathode, elektrolysiert bei 90 bis 95° mit 1 Amp. Nachdem man das Bad leicht ammoniakalisch gemacht, entfernt man die Anode und bestimmt MnO_2 volumetrisch, indem man das aus JK freigemachte Jod mit CS_2 ausschüttelt und dann das gel. Jod mit Thiosulfat titriert. Die Trennung von Fe und Al führt man ebenso bei Ggw. von SO_2 wie bei Fe und Mn aus. Analog der Trennung von Fe und Al läßt sich Al und Ni scheiden. Ni wird dann in H_2SO_4 gelöst und nach Zusatz von NH_3 in der Wärme mit 1 Amp. elektrolysiert. Um Fe von Zn zu trennen, verwendet man die Sulfate, fügt SO_2 hinzu, dann Cyankalium und Natronlauge und bestimmt bei der Elektrolyse auf einer mit Cu überzogenen Kathode das Zn unter Anwendung von 0,3 Amp. in der Kälte. *Tr.*

J. Köster. Zur elektrolytischen Trennung von Eisen und Mangan [2]). — Zur Verhinderung der Manganabscheidung bei genannter Trennung bedient sich Vf. der phosphorigen Säure als Reduktionsmittel. In mattierter Platinschale wurde die Lsg. der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze der beiden Metalle ohne Wärmezufuhr elektrolysiert. Sobald an der Anode eine MnO_2-Abscheidung sichtbar wird, fügt man einige Cubikcentimeter 10%iger Lsg. von phosphoriger Säure zu. Je nach dem Mangangehalte muß dieser Zusatz vorsichtig wiederholt werden, doch ist der Zusatz möglichst einzuschränken, da sonst die Reduktion des Eisens verzögert wird. Ist das Mn 2 Stdn. lang gelöst geblieben, so vermeide man weiteren Zusatz der Säure, da Eisen dann bereits größtenteils niedergeschlagen ist. *Tr.*

O. Kühling. Über das Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Silberperoxyd [3]). — Da salpetersaure Lsgg. von Manganoxydulsalzen nicht von allen Metallsuperoxyden eine Oxydation erfahren, so hat Vf. das Verhalten dieser Salze gegen Ag_2O_2 studiert. Letzteres erwies sich hierbei als starkes Oxydans, geringe Mengen von MnO konnten durch großen Überschuß von Ag_2O_2 in Übermangansäure scheinbar quantitativ

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 926—930; Compt. rend. **136**, 1266—1268. — [2]) Ber. **36**, 2716—2719. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1145—1151.

übergeführt werden, während größere Mengen von MnO nur vorübergehend diese Säure bilden, die dann bei Ggw. nicht unbeträchtlicher Mengen von Ag_2O_2 zu MnO_2 reduziert wird. Ag_2O_2 verhält sich demnach dem PbO_2 analog, nur mit dem Unterschiede, daß letzteres bei höherer Temp. als das erstere reagiert. Als Manganoxydulsalz verwendete Vf. $MnSO_4.(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, während Ag_2O_2 in Form von Silberperoxydnitrat, $2Ag_3O_4.AgNO_3$ zur Anwendung kam, das nach Tanatar bei der Elektrolyse neutr. $AgNO_3$-Lsgg. an der Anode sich bildet. Vf. hat bei der Darst. dieser Verbb. die gegebene Vorschrift etwas modifiziert. Die Oxydation der Mn-Lsgg. durch Ag_2O_2 und HNO_3 beginnt schon in der Kälte, verläuft langsam, vollzieht sich aber in der Wärme rascher. Die Abscheidung von MnO_2 kann, wie die tabellarisch zusammengestellten Verss. lehren, unter Umständen praktisch vollständig sein, ist aber von Zufälligkeiten abhängig und wird durch die HNO_3- bzw. Ag_2O_2-Menge beeinflußt. Manganoxydulsalze lassen sich durch Ag_2O_2 quantitativ in Übermangansäure umsetzen, wenn man die Manganlsg. unter Rühren in das Gemisch von Silberperoxydnitrat und HNO_3 (1,2) einfließen läßt und nach beendetem Eintragen auf dem Wasserbade erhitzt. Zur vollständigen Oxydation des Manganammonsulfates ist die 8,6fache berechnete Menge Silberoxydnitrat erforderlich. *Tr.*

August Gotthelf. Eine Methode zur Darstellung von Mangandioxyd zum medizinischen Gebrauch[1]). — Vf. hat die bekannte, von Jannasch zur quantitativen Bestimmung benutzte Methode, welche in der Fällung einer Mangansalzlsg. mittels NH_3 und H_2O_2 beruht, zur Darstellung eines gleichmäßig zusammengesetzten MnO_2 verwertet. Das so gewonnene Mangandioxydhydrat enthält stets niedere Oxyde, deren Menge von der Trockentemp. abhängig sei. Bei 150° getrocknetes Hydrat entspricht annähernd der Formel $4MnO.20$ bis $25MnO_2$. Zusatz von NH_4-Sulfat hat auf die Zers. des Niederschlages keinen Einfluß. *Tr.*

J. K. H. Inglis. Bemerkungen zur Elektrochemie der Übermangansäure[2]). — Da Übermangansäure zu MnO_2 und Manganosalz reduziert werden kann, so existieren zwei Potentiale, von denen das dem ersten Vorgang entsprechende den größeren Wert hat. Bancroft erhielt den Wert 1,76 Volt und nahm an, daß dieses Potential der Rk. $MnO_4' + 8H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O + 5\oplus$ entspreche. Vf. prüft nun, ob dieser Messung nicht die Rk. $MnO_4' + 4H^{\cdot} = MnO_2 + 2H_2O + 3\oplus$ zugrunde liegt, indem er die zweite Rk. unter Änderung der Konz. studierte und gleichzeitig die entspr. Potentialänderungen maß. Es wurde zuerst das Potential einer MnO_2-Elektrode gegen eine mit $MnSO_4$ versetzte H_2SO_4-Lsg. gemessen. Die MnO_2-Elektrode bestand aus Pt-Blech, auf dem MnO_2 elektrolytisch niedergeschlagen war. Das Potential, welches zu dem Vorgang $MnO_4' \longrightarrow MnO_2$ gehört, wurde mit Hilfe von MnO_2 in saurer Permanganatlsg. gemessen. Die $H^{\cdot}$-Ionen einerseits, die MnO_4'-Ionen andererseits wurden auf das zehnfache gesteigert und die Veränderung der Spannung ermittelt. Die Rk. entspricht der zweiten Gleichung. In einer mit H_2SO_4 angesäuerten $MnSO_4$-Lsg. verläuft bei

---

[1]) Amer. J. Pharm. 75, 214—216; Ref. Chem. Centr. 74, I, 1401. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 226—230.

Anwendung einer MnO_2-Elektrode die Rk. nach der Gl. $MnO_2 + 4H = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + 2\ominus$. Ferner hat Vf. festgestellt, daß das Potential einer Platinelektrode in einer sauren Lsg. von $KMnO_4$, die Manganosalze enthält, sich nicht messen läßt. Sie ist höchst polarisierbar und es findet eine Rk. statt, die praktisch alle Manganoionen aus der Lsg. entfernt. *Tr.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung der Permanganate von Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen. [D. R.-P. Nr. 145368][1]). — Permanganate der Nichtalkalimetalle kann man erhalten, wenn man eine Alkalipermanganat- oder -manganatlsg. zusammen mit einem Nichtalkalimetalloxyde oder -halogenide unter Verwendung eines Diaphragmas oder dgl. der anodischen Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Gleichzeitig gewinnt man Alkalilauge, Wasserstoff, Sauerstoff, bzw. Chlor. Enthält z. B. der Kathodenraum am Anfang Chlorkalium, der Anodenraum Kaliumpermanganatlsg. und Chlorcalcium, so hat man zum Schluß im Kathodenraum Kalilauge, im Anodenraum Calciumpermanganat, Kaliumpermanganat und event. Chlorcalcium. *Op.*

J. C. Olsen und F. S. White. Versuch einer Erklärung der Reduktion von Übermangansäure durch Mangansuperoxyd[2]). — In Fortführung der Untersuchung von Morse, Hopkins und Walker[3]), Morse und Reese[4]) und Morse und Byers[5]) über die Sauerstoffentwickelung in Übermangansäure in saurer Lsg. bei Ggw. von Manganperoxyd prüften Vf. den Einfluß, den ein Ersatz der Schwefelsäure durch Salpetersäure ausübt. Die Sauerstoffentwickelung ist bei Ggw. von Salpetersäure fast viermal so stark als bei Ggw. der äquivalenten Menge Schwefelsäure. Aber schon durch Ersatz von 5 Proz. der Salpetersäure durch Schwefelsäure wird die Sauerstoffentwickelung stärker herabgedrückt als durch den Ersatz des Restes. Die Verschiedenheit des Einflusses, den das Kaliumsalz der Schwefelsäure oder der Salpetersäure auf die Stärke der freien Säure ausübt, kann nicht die Ursache dieser Erscheinung sein, da auch Lsgg., die nicht aus Permanganat und den freien Säuren, sondern bei Abwesenheit von Kalium aus freier Übermangansäure hergestellt wurden, sich ganz ähnlich verhielten. Das auf die Übermangansäure wirkende Peroxyd wurde immer in der Lsg. selbst durch Reduktion eines Teiles der Übermangansäure, durch Oxalsäure, hergestellt. Es stellte sich nun heraus, daß dieser Nd. von Manganperoxyd immer mehr aktiven Sauerstoff enthält, als der Formel MnO_2 entspricht und daß der Überschuß bei Ggw. von Salpetersäure größer ist als bei Ggw. von Schwefelsäure. Zugleich ergab sich, daß der bei Ggw. von Schwefelsäure hergestellte Nd. immer Schwefelsäure enthält. Ferner zeigte sich, daß auch in diesen beiden Fällen die Ggw. einer kleinen Menge Schwefelsäure neben Salpetersäure einen ebenso starken Einfluß ausübte, wie bei der Sauerstoffentwickelung. Das läßt sich so deuten, daß Manganperoxyd nicht rein, sondern in Form eines stark basischen Salzes der Übermangansäure ausfällt, das leicht unter Sauerstoffent-

---

[1]) Patentbl. **24**, 1623. — [2]) Amer. Chem. J. **29**, 243—253. — [3]) Daselbst **18**, 401; JB. f. 1897, S. 875. — [4]) Amer. Chem. J. **20**, 721; JB. f. 1898, S. 715. — [5]) Amer. Chem. J. **23**, 313.

wickelung sich zersetzt. Ist die Lsg. durch Salpetersäure sauer, so geht diese Säure nicht in den Nd. über. Ist aber Schwefelsäure zugegen, so verdrängt diese gleichsam die Übermangansäure aus dem basischen Salze und verringert hierdurch ihre unter Sauerstoffentwickelung erfolgende Zersetzung. *Bdl.*

W. B. Price. Über einige Manganperjodate[1]). — Entgegen den Angaben von Rammelsberg[2]), der von der Nichtexistenz von Manganperjodaten spricht, gelang es Vf. leicht, die folgenden $Na_2Mn_2J_2O_{11}$, $K_2Mn_2J_2O_{11}$ und $H_2Mn_2J_2O_{11}$, darzustellen. Diese Salze bilden schöne rote Fällungen von ziemlich großer Beständigkeit. Sie bilden sich als außerordentlich fein verteilte Fällungen, wenn man Lsgg. von Mangansulfat oder -nitrat, die einen großen Überschuß an verd. H_2SO_4 oder HNO_3 enthalten, mit einer schwefelsauren oder salpetersauren Lsg. von Natrium- oder Kaliumperjodat mischt, bzw. mit Überjodsäure versetzt. Bei 45° erhält man die Fällungen rascher als in der Kälte. Zuweilen werden sie, wenn sie mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, infolge der Bildung von MnO_2 dunkler. Diese Beimengung tritt auch bei Temp. über 45° auf und rührt von dem reduzierenden Einfluß des überschüssigen Mn-Salzes her. Diese Perjodate entsprechen einer Zahl von einfachen Salzen von zweiwertigen Metallen, welche Rammelsberg dargestellt und als Viertelperjodate bezeichnet hat. Ihre Zusammensetzung erhellt aus folgender Formel: $Na_2O . Mn_2O_3 . J_2O_7$. Für die Analyse wurden die Substanzen in SO_2-Lsg. gelöst und Metall und Jod bestimmt, während der aktive O durch Behandlung mit JK-Lsg. und Titration mit $Na_2S_2O_3$ ermittelt wurde. Der einzige analytische Beweis für die Existenz von $H_2Mn_2J_2O_{11}$ ergibt sich daraus, daß ein aus Mn-Salz und Überjodsäure erhaltenes Produkt nur einen sehr geringen Alkaligehalt ergab, obgleich es in seinem Aussehen der Kalium- und Natriumverb. glich. *Tr.*

H. Endemann und John W. Paisley. Borsaures Manganoxydul[3]). — Das als Siccativ für Öle in den Handel kommende borsaure Manganoxydul ist sehr ungleichmäßig zusammengesetzt. Bereitet man es nach der Gleichung $MnCl_2 + Na_2B_4O_7 = MnB_4O_7 + 2 NaCl$, so erhält man ein außerordentlich unbeständiges Salz. Zu einem einheitlichen Produkte gelangten Vff., als sie $2 MnCl_2$ mit der Verb. $4 Na_2O . 2 B_2O_3$, die sie aus Borax und Na_2O darstellten, fällten. Der abgeschleuderte Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen und nachdem man die in Lsg. gegangene Mangan- und Borsäuremenge ermittelt hat, mengt man das nahezu trockene, basische Mangansalz mit der durch Rechnung sich ergebenden Menge Borsäure unter Zusatz von wenig W. Je nach dem Trocknen erhält man dann Produkte von der Zus. $MnOB_4O_6 + 5$ bzw. $3 H_2O$ als weiße, leicht rötliche Pulver. *Tr.*

Hermann Lienau. Über das Vorkommen carbonathaltiger Mangansilikate im Aure-Tal der Hochpyrenäen[4]). — Die vom Vf. früher beschriebenen Manganerze *Viellaurit* und *Torrensit* sind nach Lacroix keine homogenen Mineralien. Näher beschrieben wurden als weitere Manganerze der *Lacroisit*, $5 MnCO_3$, $MnSiO_3$, der *Schokoladenstein*,

---

[1]) Amer. Chem. J. **30**, 182—184. — [2]) Pogg. Ann. **134**, 568. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 175—176; Amer. Chem. J. **29**, 68—73. — [4]) Chemikerzeit. **27**, 14—15.

$2\,MnCO_3 \,.\, 5\,Mn_2SiO_4 \,.\, 3\,Mn_2MnO_4$ und *Huelvit*, $2\,MnCO_3 \,.\, 3\,Mn_2SiO_4$. Dem *Torrensit* gibt Vf. die Formel $MnCO_3 \,.\, MnSiO_3$, dem *Viellaurit*, $5MnCO_3 \,.\, 2\,Mn_2SiO_4$. *Tr.*

Chrom.

P. Lebeau und J. Figueras. Über die Silicide des Chroms[1]). — Bei der Einw. verschiedener Mengen von Si auf ein Gemisch von Cu und Cr wurden vier verschiedene Chromsilicide, $SiCr_3$, $SiCr_2$, Si_2Cr_3 und Si_2Cr, hergestellt. Die Verb. $SiCr_3$ entsteht beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von Cr und Cu mit einer geringen Quantität Si, Behandlung des geschmolzenen Produktes mit verd. HNO_3 und verd. NaOH in prismatischen Kristallen. Bei Verwendung von größeren Mengen Si erhält man die Verb. $SiCr_2$. Dieselbe ist bereits von Moissan beschrieben worden, während die Verb. $SiCr_3$ von Zettel, das Silicid Si_2Cr zuerst von de Chalmot erhalten wurde. Das bisher unbekannte *Chromsilicid*, Si_2Cr_3, entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von 100 g 12 %igem Siliciumkupfer und 4 g Cr in einem Kohletiegel bei 600 Amp. und 70 Volt im elektrischen Ofen während vier Minuten. Das Rk.-Produkt wird mit 50 %iger HNO_3, hierauf mit verd. NaOH gewaschen; lange, vierkantige Prismen, D^0 5,6, ritzt Glas, aber nicht Quarz. Chlor wirkt bei 100° unter Glüherscheinung und Bildung der Chloride des Chroms und Siliciums ein; Brom wirkt langsamer bei Rotglut ein, während Jod ohne Wirkung ist. In der Kälte bleibt die Verb. an trockener oder feuchter Luft unverändert; bei 1100° überzieht sie sich mit einer dünnen, schillernden Haut, die sie vor weiterer Oxydation schützt. Durch HF oder konz. HCl wird das Silicid leicht gelöst, H_2SO_4, HNO_3 und verd., kalte HCl sind ohne Einw. Durch schmelzendes Kaliumchlorat und -nitrat erfolgt kein Angriff, durch Alkalicarbonat geht es in Silikat und Chromoxyd über, bei gleichzeitiger Ggw. von Alkalinitrat bildet sich Chromat. *Dz.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Verfahren zur Aufschließung des Chromeisensteins zwecks Gewinnung von Chromverbindungen. [D. R.-P. Nr. 143251][2]). — Der Chromeisenstein wird aufgeschlossen, indem er in heißer Säure mit oxydierenden Mitteln (Chromsäure, Permanganaten, Blei- oder Mangansuperoxyd) behandelt wird. Das in dem Erz enthaltene Eisenoxydul wird dabei in Oxyd verwandelt. Als Säure wird Schwefelsäure, nicht Salpetersäure verwendet, da erstere ohne Zersetzung hoch erhitzt werden kann. Das Oxydationsmittel kann man auch in zur Lsg. ohne weiteres nicht ausreichender Menge zusetzen und es durch Elektrolyse immer wieder regenerieren. *Op.*

F. W. Richardson, W. Mann und N. Hanson. Colorimetrische Bestimmung von Chrom in Geweben u. s. w.[3]). — Zur Bestimmung von Chrom in kleinen Gewebsproben werden diese im Platintiegel verascht, mit $^1/_2$ g einer Mischung von gleichen Teilen $KClO_3$ und K_2CO_3 drei bis vier Minuten geschmolzen, mit heißem W. aufgenommen und

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 799—801; Compt. rend. 136, 1329—1331. — [2]) Patentbl. 24, 1217. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 614—616.

filtriert. Das gebildete K_2CrO_4 wird colorimetrisch bestimmt. In Ermangelung eines Colorimeters verwendet man zum Vergleiche eine Lsg. von K_2CrO_4, die man mit etwas Alkalihydroxyd oder -carbonat versetzt. Die Bestimmung des Chroms kann auch jodometrisch erfolgen, indem man die Lsg. mit KJ und H_2SO_4 versetzt und das freigewordene Jod mittels n/100-Thiosulfat oder colorimetrisch (in Form von Jodstärke) bestimmt. *Dz.*

Emile Jaboulay. Die vollständige Analyse des Ferrochroms[1]). — Zur C-Bestimmung verbrennt Vf. die fein gepulverte Substanz (0,2) im O-Strome und sammelt die CO_2 in einer ammoniakalischen Chlorbaryumlsg. Nach dem Verjagen des NH_3 wird im $BaCO_3$ das Ba als Sulfat bestimmt. Um Si, Al, Fe und Cr zu ermitteln, wird 1 g Subst. mit 20 g $HKSO_4$ im Platintiegel geschmolzen, die erkaltete Masse durchfeuchtet man dann mit konz. H_2SO_4 und schmilzt von neuem. Nach dem Aufnehmen in H_2O fällt man mit NH_3, filtriert und kocht den Rückstand samt Filter mit HNO_3 (36°) unter zeitweiligem Zusatz von $KClO_3$. Ein eventuell jetzt verbleibender grüner Rückstand wird filtriert und nochmals mit $KHSO_4$ geschmolzen. Ist alles Cr in Chromat umgesetzt, so filtriert man SiO_2 ab, fällt dann Fe und Al mit doppelter Fällung, trennt sie in schwefels. Lsg. nach Carnot, bestimmt Al als Phosphat, das Fe titriert man im Filtrate. In der Chromatlsg. wird Cr in bekannter Weise als $Cr(OH)_3$ bestimmt. Zur Mn- und S-Bestimmung trägt man nach und nach 3 g Substanz in ein auf dunkle Rotglut erhitztes Gemisch aus 12 g Soda und 20 g Na_2O_2, das sich in einem Platintiegel befindet. Die Schmelze wird mit H_2O aufgenommen, das Filtrat abgedampft, mit HCl zersetzt und im Filtrat SO_3 bestimmt. Den Rückstand der mit H_2O ausgezogenen Schmelze löst man in HCl, dampft wiederholt mit HNO_3 ab, fällt das Mn durch $KClO_3$ und bestimmt es in bekannter Weise. Um P zu bestimmen, wird 1 g Subst. mit Soda und Na_2O_2 geschmolzen, die Schmelze mit H_2O aufgenommen, in HCl gelöst, die Lsg. durch NH_3 gefällt, der Niederschlag in HCl gelöst, die SiO_2 daraus abgeschieden, die HCl verjagt und in der salpeters. Lsg. schließlich P als Molybdat gefällt. *Tr.*

G. v. Knorre. Über die Trennung des Chroms von Eisen und Aluminium[2]). — Die Versuche des Vfs. lehren, daß Persulfat sich zur Oxydation von Chromoxyd verwenden läßt und daß es auf diese Weise gelingt, Cr von Fe und Al zu trennen. Versetzt man eine kalte neutrale oder mit verd. H_2SO_4 versetzte Lsg. von $Cr_2(SO_4)_3$ mit überschüssigem Persulfat, so tritt, wie M. Traube schon gezeigt hat, auch nach längerem Stehen keine merkliche Oxydation ein, ja es kann sogar, wenn die Überschwefelsäure sich unter Bildung von H_2O_2 zersetzt, eine Reduktion von CrO_3 zu Cr_2O_3 erfolgen. Versetzt man jedoch eine verd. Lsg. von $Cr_2(SO_4)_3$ in der Kälte mit überschüssigem Ammoniumpersulfat, säuert mit verd. H_2SO_4 an, verd. die Lsg. und erwärmt fünf bis zehn Minuten zum Sieden, so tritt Oxydation ein und nach wiederholtem Persulfatzusatz und abermaligem Erhitzen ist alles Cr_2O_3 quantitativ zu CrO_3 oxydiert. Die Bildung von H_2O_2 läßt sich durch

[1]) Rév. gén. de Chim. pure et appl. 6, 210—211; Ref. Chem. Centr. 74, II, 148. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 1097—1106.

Anwendung von nicht zuviel H_2SO_4 vermeiden. Vor dem erneuten Zusatz von Persulfat ist die Fl. jedesmal auf 50° zu bringen. Nach erfolgter Oxydation läßt sich Fe und Al mittels NH_3 abscheiden, Chrom bleibt als Ammoniumchromat in Lsg. Das Persulfat, welches zur Verwendung kommt, muß vorher gereinigt werden, da es Pb-Verbb. enthält. Ammonsalz ist dem K-Salz vorzuziehen. Da bei der oben genannten Trennung der $Fe(OH)_3$-Niederschlag immer etwas CrO_3 enthält, so löst man ihn in heißer, verd. H_2SO_4 und fällt $Fe(OH)_3$ mit NH_3 von neuem aus. Will man die CrO_3 maßanalytisch bestimmen, indem man sie mit einer bestimmten Menge Ferrosalz reduziert und dann den Überschuß von Ferrosalz mit $KMnO_4$ titriert, so muß durch 20 Minuten langes Kochen mit verd. H_2SO_4 das überschüssige Persulfat zerstört werden. Vf. beschreibt dann kurz, wie man nach dieser Methode Mn, Fe und Cr maßanalytisch bestimmen kann. Versuche, die bezweckten, den Persulfatüberschuß durch Erwärmen mit $MnSO_4$ zu beseitigen, verliefen negativ. Zum Schluß gibt Vf. noch einige Verhaltungsmaßregeln seines früher [1]) schon beschriebenen Verfahrens der Trennung von Ferrisalzen von Cr durch Nitroso-β-Naphtol. Es wird zu dieser Methode bemerkt, daß die Fällung des Fe in der Kälte geschehen muß und der Eisenniederschlag nach 8- bis 16 stündigem Stehen in der Kälte abzufiltrieren ist. *Tr.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Verfahren zur Darstellung von Chromaten und Alkali. [D. R.-P. Nr. 143320] [2]). — Die Lsg. eines Alkalisalzes wird unter Benutzung eines Mittels, welches die Vermischung der Anoden- und Kathodenfl. verhindert (Diaphragma) und unter Verwendung einer Chromlegierung als Anode elektrolysiert. Dem Elektrolyten wird ein Hydroxyd oder Carbonat zugesetzt, welches das in der Chromlegierung vorhandene andere Metall auszufällen und außerdem die Chromsäure und die dabei entstehende freie Säure zu neutralisieren bestimmt ist. — Besteht z. B. die Anode aus Ferrochrom, die Kathode aus Eisen, der Elektrolyt aus Natriumsulfitlsg. nebst Ätzkalk — die beiden letzten nur im Anodenraum —, so erhält man beim Elektrolysieren im Anodenraum: Natriumchromat, Eisenhydroxyd und Calciumsulfat, im Kathodenraum: Natronlauge. *Op.*

F. Darmstädter. Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. [D.-R.-P. Nr. 138441. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 117949] [3]). — In dem D. R.-P. Nr. 117949 zur elektrolytischen Oxydation saurer Chromoxydsalzlsgg., bei dem die infolge der Stromwirkung auftretenden schädlichen Konzentrationsänderungen zwischen Anoden- und Kathodenlauge durch die entgegengesetzt gerichteten Wirkungen der Hydrodiffusion wieder ausgeglichen werden sollen, wird zur Erreichung dieses Zweckes der Strom geeignet reguliert. Nach dem vorliegenden Verfahren wird zum gleichen Zweck der Strom zeitweilig geöffnet. *Op.*

Albert Haagen. Verfahren zur Darstellung von Eisenchromfarben. [D. R.-P. Nr. 140135] [4]). — Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Farben sind basische Doppelverbindungen, ähnlich den basischen

---

[1]) Ber. **20**, 289. — [2]) Patentbl. **24**, 1277—1278. — [3]) Daselbst, S. 312. — [4]) Daselbst, S. 712.

Eisenalaunen zusammengesetzt, wobei die Schwefelsäure ganz oder zum Teil durch Chromsäure ersetzt ist. Die Eisenchromfarben werden durch Einw. von Eisenoxydverbb. auf Chromsäure oder deren Salze in alkalischer Lsg. bzw. durch Zusatz von Alkalien, alkalischen Erden, Magnesia, sowie Ammoniak und Tonerde oder deren Salzen erhalten. Bei Zusatz von Oxyden oder Salzen der alkalischen Erden zu Chromsäure oder deren Salzen fällt man zweckmäßig nicht mit Eisensulfat, sondern mit Eisenchlorid, um die Fällung von schwefelsaurem Kalk oder Baryt zu verhüten. Je nach der Verwendung der alkalischen Erden, Alkalien, Tonerde, Magnesia und Ammoniak erhält man verschiedene Nüancen. Das Verfahren hat vor allen bisher angegebenen den Vorteil, daß die angewendeten Chromsalze fast vollständig zur Farbbildung ausgenützt werden. *Op.*

Dimitri Dobroserdow. Zur Analyse der Chromsäure und ihrer Ammoniumsalze[1]). — Die zu analysierende Chromsäure wird durch Beifügen von Ammoniak in ihr Ammoniaksalz übergeführt, zur Trockne eingedampft und geglüht. Mit großer Leichtigkeit wird NH_3 und W. abgegeben und es hinterbleibt ein Rückstand von reinem Cr_2O_3, der gewogen wird. Kontrollversuche durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ ausgeführt, zeigen, daß die neue Methode gute Resultate gibt. *Kpn.*

Otto Mayer. Über Chromate mehrwertiger Metalle[2]). — Beim Versetzen einer kochend heißen Lsg. von 0,6 g Chromsäure in 100 ccm W. mit dem gleichen Vol. einer heißen 1 %igen $AgNO_3$-Lsg. schieden sich erst bei allmählichem Erkalten gut ausgebildete Blättchen von *Silberdichromat* aus, welche im reflektierten Lichte schwarz, im durchscheinenden Lichte sowie beim Verreiben rot aussahen. Auch bei der Durchführung des Versuches mit der Hälfte W. wurde diese jodähnliche Modifikation des Dichromats erhalten. K_2CrO_4 liefert mit $AgNO_3$ den ausgesprochen roten Niederschlag von Ag_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ braunrotes $Ag_2Cr_2O_7$. Bei Zusatz von kochender wäss. Chromsäurelsg. zu einer mit HNO_3 versetzten Lsg. von $AgNO_3$ im Verhältnis von $5\,CrO_3 : AgNO_3$ wurden amethystfarbige Blättchen erhalten. Beim Erhitzen in einer H-Atm. nehmen die Blättchen silbergraue Färbung an und vereinigen jodähnliches Aussehen mit rötlichem Glanze. Ein Teil Cr_2O_7Ag ist bei gewöhnlicher Temperatur in 1000 Tln. W. l. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen des braunschwarzen Dichromats mit der 20fachen Menge HNO_3 entstand in nennenswerter Menge kein Trichromat. Die quantitative Trennung von Ag und Cr erfolgt durch Lösen des Silberchromats in verd. NH_3, Verjagung des Überschusses an NH_3 durch Kochen und Fällung des Ag als AgCl. *Baryumdichromat* erhält man beim Zusammenbringen der konz. heißen Lsgg. von Chromsäure und $BaCl_2$ oder beim Kochen von frisch gefälltem Baryumchromat mit Chromsäure und mäßig konz. HNO_3. Beim Eintragen von $PbCl_2$ in kochende Chromsäurelsg. scheiden sich braunrote, prismatische Nädelchen, bestehend aus einem Gemenge gleicher Moleküle Chromat und Dichromat, aus. *Doppeltchromsaures Blei* entsteht als rotbraunes Kristallmehl bei mehrstündigem Erhitzen von Bleiacetat mit Chromsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. HNO_3. A. Oschmann hat den Vf. bei Ausführung der Analysen unterstützt. *Dz.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 408—411. — [2]) Ber. 36, 1740—1744.

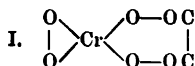
Samuel Henry Clifford Briggs. Eine Reihe von Doppelchromaten[1]). — Vf. untersuchte die Einw. von K- und NH_4-Chromat auf verschiedene Metallsalze in konz. wäss. Lsg. 10 g K_2CrO_4 in 17 ccm W. wurden zu 14,6 g $NiSO_4 . 7H_2O$ in 20 ccm W. hinzugefügt; es wurde die *isomorphe Mischung* $K_2Ni(CrO_4, SO_4)_2 6H_2O$ in Kristallen erhalten. Das *Nickelammoniumchromat*, $(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 . 6H_2O$, wurde zuerst durch Einw. von Ammoniumchromat auf Nickelsilicofluorid in konz. Lsg. erhalten, wird aber vorteilhafter bei Anwendung des Acetats dargestellt, da in letzterem Falle die Trennung von basischen Salzen nicht erforderlich ist. Das *Doppelsalz*, $(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 . 2NH_3$, rote Kristalle, wurde erhalten, indem man zu der wäss. Lsg. des Nickelammoniumdoppelchromats übersch. NH_3 und NH_4NO_3 oder NH_4Cl hinzusetzt; die Verb. konnte auch erhalten werden, indem Nickelsulfat in konz. Lsg. mit Ammonchromat und einem Überschusse von NH_3 versetzt wurde. Beim Erhitzen gibt die Verb. unter 200° W. und NH_3 ab, zersetzt sich bei 280 bis 290° plötzlich, wobei ein schwarzes Pulver zurückbleibt, welches wahrscheinlich aus einem Gemisch von $Ni_2O_3 . 2Cr_2O_3$ und NiO, Cr_2O_3 besteht. Das *Cu-Salz*, $(NH_4)_2Cu(CrO_4)_2 . 2NH_3$, wurde in ähnlicher Weise erhalten in dunklen, im durchscheinenden Lichte gelben Kristallen. Bei 240 bis 250° tritt Zers. unter Erglühen ein und es hinterbleibt ein voluminöser Rückstand, der aus einem Gemische von CuO und Cr_2O_3 besteht. Das *Zinksalz*, $(NH_4)_2Zn(CrO_4)_2 . 2NH_3$, glänzende, citronengelbe Kristalle, zers. sich bei 255 bis 270°; das *Cd-Salz*, $(NH_4)_2Cd(CrO_4)_2 . 2NH_3$, gelbe Kristalle, die bei 280 bis 290° sich unter Zurücklassung eines metallisch glänzenden, aus den Oxyden bestehenden Rückstandes zers. *Dz.*

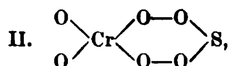
Henry Basett jun. Der Mechanismus der Reduktion von Kaliumdichromat durch schweflige Säure[2]). — Berthier[3]) hatte festgestellt, daß bei der Einw. von SO_2 auf Kaliumchromat und -dichromat eine Mischung von Sulfat und Dithionat gebildet wird. Vf. hat den Mechanismus der Rk. genauer untersucht. Lsgg. von SO_2 und $K_2Cr_2O_7$ von bekanntem Gehalte wurden gemischt und der Überschuß an SO_2 mittels Jod und Thiosulfat oder der Überschuß an Chromat mit Ferroammoniumsulfat bestimmt. Da die frisch reduzierten Lsgg. weder die Rkk. auf Chrom noch die auf SO_4 geben, scheinen dieselben eine Verb. $(KSO_3)_2Cr_2(SO_4)_2$ zu enthalten. Allmählich tritt Zers. unter Bildung von Chromsulfat und K_2SO_4 ein. Bei Zusatz von H_2SO_4 oder K_2SO_4 zu dieser Lsg. gibt die resultierende Lsg. nicht die Rk. auf SO_4. 1 Mol. Chromsulfat scheint die Rk. von 6 Mol. H_2SO_4 aufzuheben. Bei der Reduktion von Kaliumbichromat, Chromat oder Chromsäure durch SO_2 entstehen 94 bis 95 Proz. Sulfat und 5 bis 6 Proz. Dithionat. Nach elektrolytischen Versuchen scheinen die grünen, reduzierten Lsgg. ein grünes Anion zu enthalten, welches sich allmählich in SO_4- und violette Chromionen zers. *Dz.*

Maurice Prudhomme. Oxydation durch Chromsäure in Gegenwart anderer Säuren[4]). — Zwecks Erzeugung von weißem Muster auf indigoblauem Grunde bedruckt man das einfarbige Gewebe mit einem

[1]) Chem. Soc. J. **83**, 391—395. — [2]) Daselbst, S. 692—703. — [3]) Ann. chim. phys. **7**, 77. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 306—314.

Na- oder Kaliumchromat enthaltenden Farbstoff und zieht es dann auf eine halbe bis eine Minute durch ein 50° heißes Bad, welches gewöhnlich 50 g Oxalsäure und 50 g H_2SO_4 enthält, wodurch der Indigo an den bedruckten Stellen zerstört wird; die Oxalsäure erhöht dabei die Oxydationsgeschwindigkeit. Vf. studierte zunächst die Oxydationsgeschwindigkeit des Indigos durch ein Gemisch von Chromsäure und Oxalsäure. Er fand, daß bei Ggw. von Oxalsäure die Oxydation mindestens 200 mal rascher verläuft, als bei Abwesenheit der Säure. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist proportional dem Produkte der Massen der vorhandenen Chrom- und Oxalsäure. Da der Eintritt der Überchromsäure-Rk. im Verhältnis zur vorhandenen Menge Oxalsäure verhindert wird, befindet sich die Chromsäure nicht im freien Zustande, sondern in Form einer Verb. mit Oxalsäure vor, welcher Vf. vorläufig die Formel I gibt. Diese Verb. ist besonders bei Ggw. von Reduktionsmitteln, wie Indigo, überschüssiger Oxalsäure u. s. w. unbeständig und entw. Ozon. Man kann daher annehmen, daß die Superoxydation einerseits auf einer Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit beruht, die durch die Unbeständigkeit der Chromsäure-Oxalsäurelsg. hervorgerufen wird, andererseits auf eine Zunahme der Oxydationsenergie zurückzuführen ist, die auf die Entw. von O in Form von Ozon beruht.

I. 

II. 

Analoge Resultate wurden bei der Oxydation des Indigos mit einem Gemisch von Chromsäure und H_2SO_4 erhalten, so daß auch in diesem Falle die Chromsäure sich ganz oder teilweise in Form einer Verb. II befindet. Guajacpapier wird durch das Gemisch der beiden Säuren allein nicht gefärbt, dagegen bei Zusatz eines reduzierend wirkenden Körpers, wie Indigo oder Baumwolle. Bei Zusatz von NaOH in der Menge, daß die Fl. noch sauer bleibt, entw. sich Ozon. Überschüssige Natronlauge ruft Zers. hervor nach der Gleichung: $4\,CrO_6S + 12\,NaOH = O_3 + Cr(OH)_3 + 2\,CrO_4Na_2 + SO_4Na_2 + 3\,H_2O$. Die Eigenschaften der CrO_3, sich mit Säuren in Ggw. von reduzierenden Substanzen zu unbeständigen Verbb. zu vereinigen, ist eine allgemeine und unabhängig von der Basizität der Säure. Weinsäure und Citronensäure wirken 30 mal, HNO_3, Chlorsäure, Jodsäure fünfmal geringer beschleunigend als Oxalsäure, während Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure in bezug auf Oxydationsbeschleunigung mit der Oxalsäure und konz. H_2SO_4 vergleichbar sind. Die Oxydation des Indigos bei Ggw. von H_2SO_4 geht nach der Gleichung: $3\,C_{16}H_{10}O_2N_2 + 4\,CrO_3 + 6\,SO_4H_2 = 6\,C_8H_5O_2N + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O$ vor sich. Die Oxydation der Oxalsäure ohne Schwefelsäurezusatz verläuft nach der Gleichung: $6\,C_2O_4H_2 + 2\,CrO_3 = 6\,CO_2 + Cr_2(C_2O_4)_3 + 6\,H_2O$. Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chromsäure durch Oxalsäure ist proportional dem Gewichte der Chromsäure, der Molekülanzahl Oxalsäure, welche die für die Reduktion notwendigen 3 Mol. derselben übersteigt und ferner proportional der Verd. Das Chromsäuregemisch (Bichromat + H_2SO_4) muß für die Zwecke der Praxis mindestens 60 Proz. freie H_2SO_4 enthalten. Ein energisches Oxydationsmittel ist auch die Lsg. von 3 bis 6 Mol. H_2SO_4, neben 1 bis 2 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. Chromsäure. *Dz.*

Harrison Eastman Patten. Über die Existenz der Perchromsäure[1]). — Eine auf — 16° gekühlte, gesättigte Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ wird mit einer 2%igen, wäss. Lsg. von H_2O_2 versetzt. Es scheidet sich eine weiße Kaliumverb. aus und die Lsg. wird blau. Bei Zusatz einer kalten, gesättigten Natriumacetatlsg. nimmt die Lsg. die meergrüne Farbe des Chromoacetats an; nach halbstündigem Stehen erscheint die grüne Farbe des Chromiacetats. Wird die blaue, wäss. Lsg. mit kaltem Ä. extrahiert und der blauen, ätherischen Lsg. festes Natriumacetat zugefügt, so entsteht festes Chromoacetat, welches in Berührung mit der ätherischen Lsg. rasch zu Chromiacetat oxydiert wird. Es kann nun nicht angenommen werden, daß die blaue Lsg. Perchromsäure enthält, da durch Natriumsalz Reduktion zu Chromosalz erfolgt. Nach Ansicht des Vfs. reduziert H_2O_2 unter Bildung höherer Oxyde die Chromsäure zu Chromsalz. Es bildet dies eine Stütze der Annahme von Bach[2]), daß ein höheres Oxyd des Wasserstoffs als H_2O_2 existiert. Die Existenz der Perchromsäure erscheint zweifelhaft, da auch alle Versuche, dieselbe darzustellen, bisher ergebnislos waren. *Dz.*

C. Reichard. Analytische Untersuchungen über die Einwirkung der wolframsauren und molybdänsauren Alkalien, bzw. Ammoniaksalze auf die Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäurereaktion[3]). — Die Bildung von Überchromsäure bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf verd., angesäuerte Lsgg. von chromsauren Alkalien wird ebenso wie durch Vanadinsäure auch durch Wolframsäure gestört. Die durch die Bildung von Cr_2O_7 auftretende Blaufärbung wird bei Ggw. von Wolframsäure rasch entfärbt. Ist die Menge des wolframsauren Natrons zehnmal größer als die des chromsauren Salzes, so tritt eine überwiegend braune Färbung auf. 5- bis 10%ige Lsgg. von Natriumwolframat verhindern das Auftreten der Überchromsäurereaktion vollständig. Molybdänsäure wirkt auch störend, aber in schwächerem Maße. Läßt man Wolframsäure und Molybdänsäure längere Zeit (zwölf Stunden) mit der Chromatlsg. stehen, so tritt die Bläuung nur bei Zusatz von H_2O_2 so ein, als wenn Mo und W. nicht vorhanden wären. Es dürfte dies auf eine Bildung einer komplexen Chrommolybdän- bzw. Chromwolframsäure zurückzuführen sein. Im Gegensatz zur Vanadinsäure, deren störende Wirkung bei der Überchromsäurereaktion durch Zusatz von Natriumphosphat oder -arseniat aufgehoben wurde, wird bei Vorhandensein von Molybdänsäure oder Wolframsäure diese Wirkung verstärkt. *Dz.*

A. Bach. Über das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd[4]). — Chromsäure reagiert mit Hydroperoxyd verschieden, je nachdem die Rk. bei Ggw. oder Abwesenheit von Säuren verläuft. Bei Abwesenheit von Säure wird Sauerstoff in solcher Menge entwickelt, als dem Gehalte an aktivem O in dem angewendeten H_2O_2 entspricht. Bei Ggw. von Säure entsteht primär die bekannte blaue Verb., welche unter Sauerstoffentw. bald Reduktion erfährt. Die Umsetzung erfolgt unter Reduktion beider Agenzien im Sinne der Gleichung: $4\,CrO_3 + 8\,H_2O_2 + 6\,H_2SO_4 = 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 14\,H_2O + 7\,O_2$. Nach Ansicht des Vfs. ist die Erklärung von Traube, nach welcher der Wasserstoff des

[1]) Amer. Chem. J. 29, 385—386. — [2]) Ber. 33, 1506. — [3]) Chemikerzeit. 27, 12—13, 27—28. — [4]) Monit. scientif. [4] 17, 25—28.

H_2O_2 zu H_2O verbrannt wird und der Sauerstoff frei gemacht wird, unrichtig. Aber auch die Ansicht von Berthelot, der die Zwischenbildung eines Hydrotrioxyds annimmt, ist mit den Versuchsresultaten des Vfs. nicht vereinbar. Die einfachste Erklärung des Reaktionsverlaufes besteht in der Annahme der Bildung einer höheren Oxydationsstufe des im Oxydationsmittel vorhandenen Metalles oder Metalloids, nicht aber des Wasserstoffs. In manchen Fällen, wie beim U, V, Ti, Mo, W, Nb und Ta sind diese Zwischenprodukte ziemlich haltbar, bei anderen, wie beim Cr, sind sie sehr unbeständig, aber durch eine charakteristische Färbung ausgezeichnet; manchmal, wie beim Ag, Hg, Pt, Pb, Mn sind sie durch äußere Merkmale nicht erkennbar. Beim katalytischen Zerfall des H_2O_2 ist die primäre Bildung höherer Oxydationsstufen auch wahrscheinlich. Bei Abwesenheit von Säuren tritt Zers. derselben unter Abgabe des aus dem H_2O_2 stammenden Sauerstoffs und Rückbildung der ursprünglichen Substanz ein; bei Ggw. von Säuren erfolgt eine tiefere Zers. unter Sauerstoffentw. und Salzbildung. Enthält das Oxydationsmittel schwächer gebundenen „disponiblen Sauerstoff" (z. B. MnO_2, PbO_2, $HMnO_4$, CrO_3), so wird dieser gleichzeitig mit dem aus dem H_2O_2 entw. Sauerstoff in Freiheit gesetzt. *Dz.*

A. Bach. Über das Verhalten der Chromsäure gegen das Caro-sche Reagens[1]. — Das verdünnte Carosche Reagens wirkt auf Chromsäure nicht ein, während letztere durch das unverdünnte Reagens energisch reduziert wird. Die hierbei entwickelte Sauerstoffmenge ist ebensogroß, wie die bei der Rk. mit H_2O_2. Die vom Vf. früher aufgestellte Ansicht, betreffend die Annahme einer höheren Persäure im Caroschen Reagens, trifft also nicht zu. Das Carosche Reagens hat also im verd. Zustande andere Eigenschaften als im nicht verd. Im ersteren Falle reagiert es nicht auf Permangansäure, Chromsäure, Titansäure, in letzterem Falle wirkt es auf diese Agenzien energisch ein, wie H_2O_2. *Dz.*

W. R. Lang und C. M. Carson. Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Chromchlorid[2]. — Bei der Einw. von flüssigem NH_3 auf violettes Chromchlorid entsteht ein lachsfarbiges Pulver, aus welchem sich durch W. zwei im Vakuum leicht kristallisierbare Verbb. ausziehen lassen. Dieselben haben die Zus. $Cr_2Cl_6 . 12NH_3 . 12H_2O$ und $Cr_2Cl_6 . 10NH_3$. Die erste ist von gelber Farbe, die zweite hat die Farbe des Co-Nitrats. Erhitzt man das lachsfarbige Pulver auf 15°, so erhält man sowohl die gelben als auch die roten Kristalle; erhitzt man dasselbe auf 110°, so erhält man nur die rote Subst. Bei 180° werden die Verbb. vollständig zersetzt. *Dz.*

P. Pfeiffer. Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Antimonpentachloridchromchloriddoppelsalze[3]. — Weinland und Feige[4] haben einige Doppelsalze des Antimonpentachlorids beschrieben und führen dieselben meist auf die Metachlor-, Pyrochlor- und Orthochlorantimonsäure zurück. Vf. zeigt, daß das Chromsalz, $CrCl_3 . SbCl_5 . 10H_2O$ sich nicht von der Orthochlorantimonsäure, $[SbCl_8]H_3$, ableitet. Weinland und Feige haben den von ihnen hergestellten Chromsalzen

[1]) Monit. scientif. [4] 17, 104—105. — [2]) Chem. News 87, 269. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 36, 349. — [4]) Ber. 36, 244.

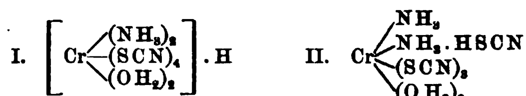
die Formeln $[SbCl_6]_3Cr + 13 H_2O$ (violettes Salz) und $[SbCl_8]Cr + 10 H_2O$ (grünes Salz) erteilt. Da nun aber nach Entfernung des Sb aus beiden Salzen durch Fällung mit H_2S aus saurer Lsg. verschieden gefärbte Filtrate zurückbleiben, muß nach Ansicht des Vfs. eine konstitutionelle Verschiedenheit im positiven Bestandteile vorhanden sein. Vf. schreibt den beiden Salzen die Formeln $[SbCl_6]_3[Cr(OH_2)_6] + 7 H_2O$ (violettes Salz) und $[SbCl_6][Cr(OH_2)_4Cl_2] + 6 H_2O$ (grünes Salz) zu. Wesentlich an den Konstitutionsformeln ist, daß in dem violetten Salz die Chloratome sich sämtlich im negativen Radikal befinden, dagegen im grünen Salz auf beide Radikale verteilt sind. Das grüne Salz ist der dritte bekannte Repräsentant der Salze des Dichlorotetraquochroms. Analog wie das grüne Chromsalz läßt sich das Eisensalz und Magnesiumsalz formulieren. In dem grünen Weinlandschen Salze liegt der einzige, bisher sicher bewiesene Repräsentant derjenigen Halogensalze vor, bei denen die Halogenatome auf das positive und negative Radikal verteilt sind. Analoge Verbb. zu diesen Doppelchloriden finden sich unter den Repräsentanten der Metallsalze und Sauerstoffsalze. *Dz.*

P. Pfeiffer. Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Chromchloridhydrat[1]). — Dampft man eine mit 6 Mol. Harnstoff versetzte wäss. Lsg. des graublauen oder grünen Chromchloridhydrats stark ein, so kristallisiert beim Erkalten ein Gemenge von Harnstoff und Sellschem Chlorid aus[2]). Läßt man dagegen eine wäss. Lsg. von Chromchloridhydrat und Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man den Körper nicht. Es findet hier ein direkter Übergang des Hexaquochromions in das Hexaharnstoffchromion statt. Das erhaltene *Hexaharnstoffchromchlorid*, $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cl_3 + 3 H_2O$, stimmt laut Analyse, Aussehen und Eigenschaften mit den von Sell und Werner untersuchten Körpern überein. Bei Anwendung von Thioharnstoff wurde das *Trithioharnstoffchromchlorid*, $[Cr(SCN_2H_4)_3Cl_3]$, in einer Ausbeute von 20 Proz. als ein bei gewöhnlicher Temperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Körper erhalten. Die Substanz löst sich in W. unter Zers. mit grüner Farbe. *Dz.*

R. Escales und H. Ehrensperger. Über die Tetrarhodanatodiammindiaquochromisäure[3]). — Das Tetrarhodanatodiamminchromisäureammonium wurde nach dem Verfahren von Werner und Richter[4]) dargestellt. Während das frisch umkristallisierte Salz eine blaustichigrote Farbe besitzt, wurde bei einem im Sonnenlichte aufbewahrten Präparat eine Farbenänderung zunächst nach violett, dann nach einigen Wochen nach violettweiß beobachtet. Dabei gibt das Ammoniumsalz allmählich W. ab. Die Umwandlung durch die Einw. des Lichtes wird durch die Umhüllung des Glases mit schwarzem Papier und Aufbewahren im Dunklen vermieden. Trotz der Beständigkeit des Ammoniumsalzes gegen konz. Säuren ist es möglich, einer angesäuerten, wäss. Lsg. des Salzes durch Ä. und Zusatz von etwas NaCl die freie Säure fast quantitativ zu entziehen. Nach Entfernung des Ä. erhält man die freie Säure, welche beim Trocknen allmählich in eine isomere,

[1]) Ber. 36, 1926—1929. — [2]) JB. f. 1882, S. 381; f. 1889, S. 1947. — [3]) Ber. 36, 2681—2686. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 243; JB. f. 1897, S. 881.

ätherunlösliche Verb. übergeht, welche ein intramolekulares Salz darstellt. Beim Lösen dieses Salzes in W. und Zusatz von Säure erfolgt Rückbildung der ätherlöslichen Säure. Die in prachtvoll glänzenden, feinen, roten Schüppchen erhaltene Verb. hat die Formel $Cr(NH_3)_2 . (SCN)_4 . H . 2H_2O$, ist ll. in W., A., Aceton, gibt bei durch mehrere Tage fortgesetztem Erwärmen bei 70° 2 Mol. W. ab, wird bei weiterem Erhitzen bei 110 bis 115° dunkel gefärbt. Der Säure kommt die Formel I, dem isomeren, intramolekularen Salz die Formel II zu.



Der ätherische Extrakt der Säure gibt beim Verdunsten des Ä. Rhodanwasserstoffsäure ab. Das Zersetzungsprodukt derselben, die Persulfocyansäure, wurde in dem Rückstande des ätherischen Extraktes gefunden. Durch Einleiten von NH_3-Gas in die ätherische Lsg. der Säure wurde ein in W. schwerer als das Reineckesalz l., neues Salz gefunden, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. *Dz.*

Jas. Levis Howe. Chrom-Malonate [1]). — Auf Veranlassung des Vfs. hat G. R. Smiley Versuche zur Darst. komplexer Chromsalze mit Malonsäure durchgeführt. Es wurden *zwei Chrommalonsäuren* durch Auflösen von Chromhydroxyd in Malonsäurelsg. von verschiedener Konz. erhalten. Das verwendete Chromhydroxyd wurde durch Fällung mittels NH_3 aus Chromchlorid dargestellt und durch Dekantation von den l. Salzen vollständig befreit. *Einbasische Chrommalonsäure*, $HCr(Mal)_2 . 2H_2O$, blaßrote, nicht pleochroitische Kristalle, ll. in heißem W. Die Lsg. ist sauer; bei der Neutralisation mit Alkali entstehen Salze. Cr wird aus der Lsg. mit den gewöhnlichen Reagenzien nicht gefällt. *Dreibasische Chrommalonsäure*, $H_3Cr(Mal)_3 . 3H_2O$, blaßrotes Pulver, l. in W. *Pyridinchrommalonat*, $PyrCr(Mal)_2 . 2H_2O$, entsteht bei der Neutralisation einer Lsg. vom Chromhydroxyd in überschüssiger Malonsäure mit Pyridin; monokline, trichroitische Kristalle, ll. in heißem W. Das analog erhaltene *K-Salz*, $KCr(Mal)_2 . 2H_2O$, ist dem Pyridinsalz in Kristallform und Pleochroismus vollkommen gleich, während die Cs- und Rb-Salze verschieden sind; das Cs-Salz zeigt auch keinen Pleochroismus. *Dz.*

Brüder Lumières und Seyewetz. Über die saure Reaktion der Alaune und ihren Einfluß beim Chromalaun auf die Unlöslichmachung der Gelatine [2]). — Zu einem Chrom-, Eisen- und Al-Alaun kann man bekanntlich größere Mengen Alkali zusetzen, ohne daß Ausfällung des Metalls erfolgt. Der Chromalaun hat außerdem die merkwürdige Eigenschaft, mit Gelatine eine gegen siedendes W. vollkommen beständige Verb. zu bilden. Vf. hat Versuche angestellt, um festzustellen, welche Mengen Alkali zugesetzt werden müssen, um einen dauernden Oxydniederschlag zu erzeugen und um den Unterschied festzustellen zwischen der Unlöslichmachung der Gelatine durch neutralisierten und nicht neutralisierten Alaun und die Bedingungen festzustellen, unter welchen eine möglichst vollständige Unlöslichmachung der Gelatine erfolgt. Es

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 444—446. — [2]) Monit. scientif. [4] 17, 107—109.

ergab sich, daß zu 100 g Chromalaun bei 50° eine Alkalimenge entsprechend 8,435 g H_2SO_4, zu 100 g Al- oder Fe-Alaun eine solche, entsprechend 5,134 g H_2SO_4, zu 100 g Cr-Alaun bei 100° eine Alkalimenge entsprechend 12,8 g H_2SO_4 zugefügt werden muß, um eine bleibende Trübung zu erzeugen. Beim Al- und Fe-Alaun entspricht dies annähernd der Abtrennung eines SO_3 aus dem Alaunmolekül, während beim Chromalaun wahrscheinlich zunächst die Bildung eines basischen Salzes von der Zus. $2\,Cr_2O_3 . 5\,SO_3$ und in einer zweiten Phase Zers. desselben unter Bildung von Sulfochromylhydrat, $2\,Cr_2O_3 . 4\,SO_3 . H_2O$, eintritt. Die besten Resultate bezüglich der Unlöslichmachung der Gelatine werden erzielt, wenn man die Alaunlsg. bis zur Entstehung eines schwachen, aber bleibenden Niederschlags mit Alkali vers. *Dr.*

Wolfram. Molybdän. Uran.

Egon F. J. Clotten. Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art. [D. R.-P. Nr. 141811] [1]). — Zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Erzen, Schlacken u. s. w. werden dieselben zunächst mit Natriumsulfat allein bei 300° als Aufschlußmittel und dann unter Zuschlag von Kalk oder Kalksalzen sowie Alkalichloriden bei 800° geschmolzen, wodurch man unmittelbar Wolframsäure erhält, die zu metallischem Wolfram reduziert wird. *Op.*

Henri Moissan und A. Kouznetzow. Über ein Chromwolframdoppelcarbid [2]). — Zwecks Darstellung des Chromwolframcarbids $Wo_2C . 3\,Cr_3C_2$, erhitzt man ein Gemisch von 100 g Cr_2O_3, 45 g Wolframsäure und 30 g Petrolkoks oder Zuckerkohle im elektrischen Ofen 5 Min. lang durch einen Strom von 400 Amp. und 75 Volt. Man kann das Doppelcarbid auch erhalten, indem man ein Gemisch von 7,5 g Wo, 10 g Cr, 0,2 g Kohle und 150 g Cu in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen in der Weise erhitzt, daß das Kupfer 1 bis 2 Min. lang siedet. Bei der ersten Darstellungsart wird das pulverisierte Reaktionsprodukt mit heißer Salzsäure behandelt, darauf mit Wasser gewaschen und mit konz. Ammoniak digeriert; im zweiten Falle wird das Reaktionsprodukt mit HNO_3 im Überschusse behandelt. Das Doppelcarbid bildet graue, kristallinische, harte Körner von metallischem Aussehen, D^{22} 8,41, ritzt Glas, Topas, Rubin, nicht aber Diamant. Es ist nicht magnetisch, wird unter Bildung der Metallchloride und Abscheidung von amorphem Kohlenstoff von Chlor bei 400° angegriffen, Brom wirkt bei 500° schwächer ein, Jod gar nicht. HNO_3, H_2SO_4, HCl, HF, Königswasser und ein Gemisch von HNO_3 und HF sind ohne Wirkung auf das Carbid. Schmelzende Alkalien oder Alkalicarbonate greifen es äußerst langsam an, rascher bei gleichzeitigem Zusatze von Alkalinitrat. Durch schmelzendes Kaliumchlorat wird die Verbindung in ein Gemisch von Chromat und Wolframat verwandelt. Beim Überleiten von HCl-Gas über das auf dunkle Rotglut erhitzte Carbid wird das HCl-Gas zum Teil zers. Es bildet sich weißes Chromchlorür neben braunem Wolframchlorid und das HCl-Gas enthält merkbare Mengen von H und CH_4. Die große

[1]) Patentbl. 24, 956. — [2]) Compt. rend. 137, 292—295.

Stabilität des Doppelcarbids gegen Säuren und andere Agenzien und seine große Härte lassen es möglich erscheinen, durch Zusatz von Wo zu Chromstahlen zu einem Material mit besonderen Eigenschaften zu gelangen. *Dz.*

Ewald Engels. Über Wolframbronzen [1]). — Vf. hat, in Fortsetzung früherer Untersuchungen von v. Knorre über Na- und K-Wolframbronzen, Doppelbronzen hergestellt, die neben Alkalimetall auch noch die Erdalkalimetalle enthalten. Die Analyse derselben wurde in der Weise durchgeführt, daß die fein gepulverten Bronzen im Pt-Tiegel mit Na_2CO_3 geschmolzen wurden (auf 1 Tl. Bronze etwa 2 Tle. Na_2CO_3), die Schmelze mit heißem W. ausgelaugt, von den unl. Carbonaten filtriert, das Filtrat in kochende HNO_3 eingetragen und zur Trockne gebracht und die abgeschiedene Wolframsäure bestimmt. Für die Alkalibestimmung wird mittels Barythydrat aufgeschlossen. Reine Wolframsäure zeigt während des Glühens eine orangegelbe und nach dem Erkalten eine strohgelbe Farbe. *Natriumbaryumwolframbronzen*, $2\,BaW_4O_{12} + 3\,Na_2W_5O_{15}$. 1 Mol. $Ba_3W_7O_{24}$ und 1,7 Mol. $Na_6W_7O_{24}$ wurden zusammengeschmolzen und elektrolysiert bei 4,5 bis 6 Amp. und 1,6 bis 1,8 Volt. Man erhält schöne, große Kristalle, die durch Kochen mit W., Königswasser, Kalilauge und NH_3 gereinigt werden. Dunkelblaue Kristalle, von denen einige Flächen dunkelvioletten Schimmer zeigen, nehmen unter W. dunkelrote Farbe an, unter dem Mikroskop rhombische oder quadratische Säulen. $BaW_4O_{12} + 5\,Na_2W_3O_9$ entsteht am Schlusse der Elektrolyse, wenn 1 Mol. $Ba_3W_7O_{24}$ + 3 Mol. $Na_6W_7O_{24}$ verschmolzen wurden. Gelbrote Würfel, unter W. mit prachtvollem, gelbrotem Glanz. *Kaliumbaryumwolframbronze*. $5\,K_2W_4O_{12} + BaW_4O_{12}$, dunkelviolette Kristalle mit rotem Glanze unter W., ist bedeutend widerstandsfähiger als die Natriumbaryumbronze. *Natriumstrontiumwolframbronzen*. Wird 1 Mol. $Sr_3W_7O_{24}$ mit $5\,Na_6W_7O_{24}$ bei 8 Amp. und 2 Volt elektrolysiert, so erhält man violette, rhombische oder quadratische Säulen von der Zus. $SrW_4O_{12} + 5\,Na_2W_5O_{15}$. Außerdem wurde noch eine purpurrote Bronze, $SrW_4O_{12} + 12\,Na_2W_3O_9$, dargestellt und bei weiterem Verlaufe der Elektrolyse eine gelbrote und eine gelbe Bronze. Die letzteren sind wohl nicht als Strontiumnatriumbronze zu bezeichnen, sondern enthalten das Sr nur als Verunreinigung. *Kaliumstrontiumwolframbronze*, $SrW_4O_{12} + 5\,K_2W_4O_{12}$, rote, rhombische oder quadratische Säulen. *Natriumcalciumwolframbronzen*, $CaW_4O_{12} + 5\,Na_2W_5O_{15}$, unter W. violettbraune, rhombische oder quadratische Säulen. Gegen Ende der Elektrolyse entsteht $CaW_4O_{12} + 10\,Na_2W_3O_9$ in purpurroten Würfeln und säulenförmigen Kristallen. *Kaliumcalciumwolframbronze*, $CaW_4O_{12} + 5\,K_2W_4O_{12}$, analog der Ba- und Sr-Verb., wird erhalten durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 6 Mol. $K_6W_7O_{24}$ mit 1 Mol. $Ca_3W_7O_{24}$ bei 8 Amp. und 5 Volt als rote Säulen. *Dz.*

A. de Schulten. Künstliche Darstellung des Scheelits auf nassem Wege [2]). — Durch Eintropfen von Natriumwolframatlsg. in Calciumchloridlsg. und Salzsäure entstehen Kristalle von Scheelit. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 125—151. — [2]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 112—113; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 845.

Alexander Just. Über ein komplexes Doppelsalz der manganigen Säure und der Wolframsäure[1]). — Komplexe Salze der Molybdänsäure mit drei- bis vierwertigem Mangan sind bereits bekannt. Vf. hat versucht, analoge Wolframsalze herzustellen. 5 g $MnSO_4$ in 10 ccm W. werden in eine siedende Lsg. von 100 g Natriumwolframat in 100 ccm W. einfließen gelassen; es fällt flockiges, weißgelbes Manganwolframat aus. Nach weiterem Zusatz von 14 g Natriumpersulfat, wobei die Fl. sich von Übermangansäure rot färbt, wird $^1/_4$ Std. unter Zusatz des verdampfenden W. gekocht, mit dem gleichen Vol. W. verdünnt und etwas MnO_2 abfiltriert. Beim langsamen Erkalten des Filtrats fallen rote Kristalle von der Zus. $3Na_2O . 5WO_3, MnO_2, 18H_2O = Mn^{IV}(WO_4Na)_4 . Na_2WO_4$ aus. Diese sind in heißem W. l. unter teilweiser Zers. und lassen sich aus Natriumwolframatlsg. umkristallisieren. Mit den meisten Metallsalzen, auch mit K-Verb., entstehen Fällungen. Auch die Polywolframate und Metawolframate geben bei gleicher Behandlung rote Lsgg., aus denen sich kristallisierte Salze gewinnen lassen, die den Gegenstand der weiteren Untersuchung bilden werden. *Dz.*

Clarence W. Balke und Edgar F. Smith. Derivate von komplexen anorganischen Säuren[2]). — Struve hat als sog. Doppelmolybdate Körper beschrieben, die sich als Salze von komplexen anorganischen Säuren erwiesen haben, in denen verschiedene Sesquioxyde mit Molybdäntrioxyd die komplexen Anionen bildeten. Vff. haben nun die zugehörigen Wolframate dargestellt vom Typus $R_2O . x(Me_2O_3)y . WO_3$, worin Me durch Al, Fe, Cr, Ni, Mn und Bi ersetzt sein kann. Von diesen Verbb. werden vorläufig nur die entspr. Al- und Bi-Verbb. beschrieben. *Ammoniumaluminiumwolframat* (Ammonium aluminico tungstate), $3(NH_4)_2O . Al_2O_3 . 9WO_3 . 4H_2O$. Zur Bereitung dieses Salzes wird frisch bereitetes $Al(OH)_3$ (im Überschuß) mit Ammoniumparawolframat 15 bis 20 Std. gekocht und die Lsg. nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade eingeengt. Man erhält so einen Sirup, der zu einer halb durchscheinenden Masse eintrocknet. Fügt man zu einer ammoniakalischen Lsg. dieses Salzes $AgNO_3$, so entsteht das gelblichweiße *Silberammoniumaluminiumwolframat*, $11Ag_2O . 21(NH_4)_2O . 4Al_2O_3 . 36WO_3$. Aus viel heißem ammoniakal. H_2O scheidet sich das Ag-Salz beim Erkalten kristallinisch ab. *Ammoniumwismutwolframat* (Ammonium bismuthico-tungstate), $3(NH_4)_2O . 2Bi_2O_3 . 11WO_3 . 10H_2O$. Man kocht gut ausgewaschenes BiOOH mit Ammoniumparawolframat zwei Tage lang, dampft die filtrierte Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand mit sehr wenig heißem H_2O auf und erhält dann beim Abkühlen das kompl. Salz als Öl (D. = 3,6), das nach wiederholtem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen eine gelb gefärbte glasartige Masse liefert. Gibt man zur konz. Lsg. des genannten Salzes eine heiß gesättigte Lsg. von KBr, so entsteht als gelbes Öl das *Kaliumwismutwolframat*, $3K_2O . 2Bi_2O_3 . 11WO_3 . 15H_2O$. Auch das aus dem K-Salz mit $SrCl_2$ gebildete *Strontiumwismutwolframat*, $3SrO . 2Bi_2O_3 . 11WO_3 . 11H_2O$, besteht aus einem gelb gefärbten Öle, das beim Abkühlen zu einem gelben Wachse erstarrt. *Tr.*

[1]) Ber. **36**, 3619—3622. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1229—1234.

Allen Rogers. Derivate neuer, komplexer, anorganischer Säuren[1]. — Vf. hat eine Reihe von Salzen komplexer Säuren dargestellt. *Phosphorvanadinwolframsaures Ammonium*, $13(NH_4)_2O . 2P_2O_5 . 8V_2O_5 . 34WO_3 + 86H_2O$. 1 g Ammonphosphat, 15 g -wolframat, 3 g -vanadat, 20 ccm NH_3 und 700 ccm W. werden 6 Std. lang gekocht; aus dem auf D. 1,115 eingedampften Filtrate fallen dunkelrote Oktaëder oder Würfel aus, sll. in k. u. w. W., unl. in A., Ä., CS_2, Bzl., Nitrobzl. Konz. HCl gibt beim Kochen einen gelben Niederschlag unter Cl-Entw., KOH und Na_2CO_3 geben ebenfalls gelbe Niederschläge. $Hg_2(NO_3)_2$ fällt das gelbe, beim Trocknen rote Hg-Salz. Durch Zers. des analog dargestellten Ag-Salzes mittels HCl wurde die *freie Säure* in dunkelroten, oktaëdrischen Kristallen erhalten. Das Ammoniumsalz gibt in wäss. Lsg. mit Schwermetallsalzen verschieden gefärbte Niederschläge. Bei der Untersuchung der Verb. wurde eine Probe derselben bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Gewichtsverlust entspricht $H_2O + NH_3$. Bei Behandlung des Rückstandes mit verd. HNO_3 in der Wärme gehen V_2O_5 und P_2O_5 in Lsg., während WO_3 zurückbleibt. Das Filtrat wird eingedampft und durch gelindes Erhitzen geschmolzen und gibt das Gewicht von $P_2O_5 + V_2O_5$, nach Bestimmung von P_2O_5 erhält man V_2O_5 aus der Differenz. Das *Ag-Salz* hat die Zus. $13Ag_2O . 2P_2O_5 . 8V_2O_5 . 33WO_3 + 41H_2O$. *Phosphorvanadikowolframsaures Ammonium*, $15(NH_4)_2O . 2P_2O_5 . 6V_2O_3 . 44WO_3 + 106H_2O$, wird dargestellt, indem 1 g Ammonphosphat, 15 g -wolframat, 1,1 g V_2O_3, 25 ccm NH_3 und 700 ccm W. 6 Std. lang gekocht, die Lsg. auf D. 1,030 eingedampft wird. Schwarze Oktaëder oder Würfel, l. in W., unl. in A., Ä., Bzl.; konz. HCl fällt beim Kochen einen gelben Niederschlag ohne Cl-Entw. *Phosphoricovanadicowolframsaures Ammonium*, $14(NH_4)_2O . 2P_2O_3 . 7V_2O_3 . 31WO_3 + 78H_2O$. 1,5 g Ammonphosphit, 1 g V_2O_3, 20 g Ammonwolframat, 25 ccm NH_3 und 700 ccm W. wurden 5 Std. gekocht und $^1/_5$ des Vol. eingedampft. Schwarze Oktaëder, l. i. W., unl. in A., Ä., CS_2 und Bzl. In analoger Weise dargestellt wurden die Verbb., welche As, V und W enthalten. *Arsenvanadinwolframsaures Ammonium*, $18(NH_4)_2O . 2As_2O_5 . 13V_2O_5 . 39WO_3 + 88H_2O$, kleine, oktaëdrische Kristalle, l. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. *Arsenvanadicowolframsaures Ammonium*, $17(NH_4)_2O . 2As_2O_5 . 14^1/_2V_2O_3 . 29WO_3 + 98H_2O$, schwarze Oktaëder, ll. in w. W., unl. in organischen Lösungsmitteln. *Arsenicovanadicowolframsaures Ammonium*, $16(NH_4)_2O . 5As_2O_3 . 14N_2O_3 . 26WO_3 + 101H_2O$, schwarze, in w. W. ll. Oktaëder. Weiter wurden Salze dargestellt, welche P, V, W bzw. As, V und W gleichzeitig in verschiedenen Oxydationsstufen enthalten. *Phosphorvanadinvanadicowolframsaures Ammonium*, $14(NH_4)_2O . 2P_2O_5 . 7V_2O_5 . 3V_2O_3 . 27WO_3 + 66H_2O$, grünlichschwarze Oktaëder, in k. W. kaum l., in w. W. ll. *Arsenvanadinvanadicowolframsaures Ammonium*, $17(NH_4)_2O . 2AsO_5 . 7V_2O_5 . 4V_2O_3 . 32WO_3 + 73H_2O$, schwarze Oktaëder. Endlich wurden auch P, As, V und W enthaltende Salze dargestellt. *Phosphorarsenvanadinwolframsaures Ammonium*, $82(NH_4)_2O . 12P_2O_5 . 3As_2O_5 . 52V_2O_5 . 201WO_3 + 567H_2O$, dunkelrote Oktaëder, ll. in w. W. *Phosphorarsenvanadicowolframsaures Ammonium*,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 298—315; vgl. diesen JB., S. 436.

$88(NH_4)_2O . 12 P_2O_5 . 2 As_2O_5 . 69 V_2O_3 . 148 WO_3 + 484 H_2O$, grünlichschwarze Oktaëder. *Phosphorarsenvanadinvanadicowolframsaures Ammonium*, $99 (NH_4)_2 O . 12 P_2 O_5 . 2 As_2 O_5 . 66 V_2 O_5 . 6 V_2 O_3 . 191 WO_3 + 522 H_2 O$, schwarze Oktaëder. Die gegebenen Formeln können nicht als feststehend angesehen werden, da die Molekulargröße derselben nicht bestimmt werden kann und schon kleine Analysenfehler die Formeln stark beeinflussen. *Dz.*

C. Reichard. Über die Reduktion der Titansäure, Vanadinsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure mittels nascierendem Wasserstoff unter molekularen und quantitativen Verhältnissen [1]. — Am klarsten treten die Reduktionserscheinungen bei den Verbindungen des Ti, V, Wo und Mo auf, wenn man Zink und eine so schwache Salz- oder Schwefelsäure nimmt, daß eine schwache, aber andauernde Wasserstoffentw. statthat. Mit Titansäure wird hierbei eine ganz schwach lila bis hellbläuliche Färbung erhalten, mit Alkalititanat eine schwach violette, sich allmählich verstärkende, bis dunkelblau gehende Farbe. Molybdänsäure gibt bei der Reduktion zunächst eine braune oder bläuliche Farbe, die dann in hellgrün übergeht. Molybdate geben eine hellbraune Farbe und entfärben sich allmählich unter Bildung eines graubraunen Niederschlages. Wolframsäure und Wolframate geben ein nach und nach dunkler werdendes Hellblau. Vanadinsäure enthaltende Lsg. wird bei stärkerer Wasserstoffentwickelung zunächst grünlich, dann allmählich dunkelgrün, bei schwächerer Wasserstoffentwickelung tritt zunächst eine bläuliche Färbung auf, welche durch Violett unter Abscheidung eines grünen Niederschlages in Grün übergeht. Vanadate werden bei der Reduktion zunächst violett, dann hellblau und schiefergraublau gefärbt. Zum Schluß wird dann ein Analysengang angegeben, nach welchem man bei Vorhandensein aller vier Elemente jedes für sich zur Abscheidung bringen und mittels Zink und Salzsäure qualitativ prüfen kann. *Dz.*

Marcel Delépine. Oxydationswärme des Molybdäns [2]. — Die Bestimmung der Oxydationswärme des Molybdäns wurde in ähnlicher Weise durchgeführt, wie die des Wolframs von Hallopeau [3]. Es wurde gefunden Mo (fest) + O_3 (Gas) = MoO_3 (fest) + 166,14 cal. bei konstantem Vol. und 167 cal. bei konstantem Druck. Die Bestimmung der Wärmemenge bei der Oxydation des Mo zu MoO_2 konnte nicht durchgeführt werden, da das Oxyd MoO_2 nicht verbrannt werden konnte, während die Überführung von WO_2 in WO_3 leicht erfolgt. Die Oxydationswärme weist dem Molybdän einen neben Eisen und Wolfram gelegenen Platz an. *Dz.*

C. Reichard. Über die Einwirkung des Kaliumrhodanats auf Ammoniumheptamolybdat [4]. — Zum Nachweis von sehr kleinen Mengen Mo empfiehlt sich die Rhodanmethode, welche darin besteht, daß man die zu prüfende Fl. mit Rhodankalium und HCl versetzt und durch etwas metallisches Zn red., wobei eine prachtvolle, carminrothe Färbung auftritt. Vor der Reduktion mittels Zink ist die Lsg. gelb gefärbt; die gelbe Farbe verschwindet bei der Neutralisation mit NH_3 oder

[1]) Chemikerzeit. 27, 1—5. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 29, 1166—1167. — [3]) Daselbst [3] 21, 945; JB. f. 1899, S. 722. — [4]) Chemikerzeit. 27, 1134—1135.

Alkalilauge, erscheint wieder bei Säurezusatz. Wird eine ganz verd. Lsg. des molybdänsauren Ammoniums mit starker KCNS-Lsg. vers., so scheidet sich bei 24stündigem Stehen an den Wänden und am Boden des Reagenzcylinders eine blendend weiße Masse aus. Wolframsaure Alkalien werden durch Zusatz von konz. KCNS auch nach tage- und wochenlangem Aufbewahren nicht gefällt. Dieses Verhalten bildet ein wichtiges Merkmal zur Unterscheidung von Mo und Wo. Wird der bei der Einw. von KCNS auf eine Molybdatlsg. entstehende Niederschlag ausgewaschen, so färbt sich das Filtrat bei Zusatz von etwas HCl gelb, während der auf dem Filter verbliebene Rückstand sich in HCl zu einer farblosen Fl. löst. Der sehr voluminöse Filterrückstand wird mit konz. H_2SO_4 blau gefärbt. Beim Erwärmen wird die blaue, in der Kälte gebildete Substanz zerstört. Bringt man zu der blauen Masse einige Tropfen W., so löst sich die blaue Masse zu einer farblosen Fl. Wird eine relativ starke Ammoniummolybdatlsg. mit einer öligen Lsg. von KCNS-Lsg. vers. und einige Tropfen konz. HCl zugefügt, so entsteht sogleich eine gelbe, fast unmittelbar darauf eine blutrote Fl. Bei der Einw. von Rhodankalium auf molybdänsaures Ammon entstehen 2 Verbb. Die Untersuchung der weißen Rhodanverbb. wird fortgesetzt. *Dz.*

L. Spiegel und Th. Maas. Ein empfindlicher Nachweis für Molybdänverbindungen [1]). — Ein sehr empfindliches Reagens auf Molybdän ist Phenylhydrazin, indem mit demselben eine intensiv weinrote Färbung, zuweilen nach einiger Zeit ein tiefroter Niederschlag auftritt. Die Färbung tritt sicher ein, wenn das Molybdat in verd. Lsg. und das Phenylhydrazin im deutlichen Überschusse ist. Es lassen sich noch 0,00001 g Mo in 10 ccm Wasser sicher nachweisen. Die Probe wird in der Weise ausgeführt, daß man 1 Tl. der frisch hergestellten Base in 70 Tln. 50%iger Essigsäure löst, 5 ccm der Lsg. zu 10 ccm der zu prüfenden Fl. gibt und 1 bis 2 Min. zum Sieden erhitzt. Ist die Färbung, wie bei Anwesenheit von Chromat, nicht gut erkennbar, so schüttelt man die auf 50° erkaltete Fl. mit Chlf., welches bei Anwesenheit von Mo eine tiefrote Färbung annimmt. Wolframate, Vanadate, Arseniate, Antimoniate, Chromate, sowie die Salze des Sn, Fe, Mn, U, zeigen die Rk. nicht. Arsensäure gibt in sehr konz. Lsg. eine gelbrote Färbung; eine Ausschüttelung mit Chlf. oder Essigester zeigt, daß die Rk. mit jener der Molybdänsäure nicht identisch ist. Bei der Rk. tritt zunächst eine Reduktion des Molybdats unter N-Entw. ein. Der rote Niederschlag spaltet beim Erhitzen mit alkoh. KOH Anilin ab und dürfte ein Molybdänphenylhydrazid sein; doch ist dies noch zweifelhaft. *Dz.*

George Auchy. Schnellbestimmung von Molybdän im Stahl [2]). — Bei der schon früher [3]) angegebenen Methode hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, nur 0,8 g Späne anzuwenden, die Fällung in 200 statt in 300 ccm der Lsg. vorzunehmen und nur 100 ccm des Filtrats zur Reduktion und Filtration zu verwenden, um das Eindampfen zu ersparen. Wichtig ist auch, die HNO_3 aus der Lsg. vollständig zu entfernen. *Dz.*

---

[1]) Ber. **36**, 512—515. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 215. — [3]) Daselbst **24**, 273.

Edmund H. Miller und Henry Frank. Über die Reduktion von Molybdän durch Zink und das Verhältnis von Wismut zu Molybdän im Wismutammoniummolybdat[1]). — Es sind bereits zahlreiche Untersuchungen über die Reduktion des Zinks in einem Zinkreduktor durchgeführt worden. Während von der einen Seite angegeben wurde, daß die Reduktion bis zu einem Salze entsprechend dem Oxyd Mo_2O_3 führt, konnten andere nur eine Reduktion entsprechend den Oxyden $Mo_{24}O_{37}$ oder $Mo_{12}O_{19}$ erreichen. Vff. haben neuerlich Versuche über diesen Gegenstand durchgeführt, wobei sie die Versuchsbedingungen in bezug auf Länge des Zinkreduktors, Acidität, Temperatur und Atmosphäre variierten. Im allgemeinen konnten die Vff. die Angaben von Blair[2]) bestätigen, nach welchen eine Reduktion bis zum Oxyd Mo_2O_3 nicht erreicht werden kann. Wichtig ist, sowohl die Reduktion als auch die Titration unter den gleichen Bedingungen durchzuführen, unter welchen der Faktor bestimmt worden ist. Die Reduktion bleibt nicht bei dem Oxyd $Mo_{24}O_{37}$ stehen, obwohl sie unter den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen sehr genau diesem Punkte entspricht. Bei Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen: Länge der Säule aus 20- bis 30maschigem Zink 15 Zoll, Durchgangszeit etwa 6 Min., Temperatur 70 bis 75° C, Vol. 200 ccm, Säuregehalt 10 ccm konz. H_2SO_4, Durchführung der Reduktion in der Reduktorflasche ohne Verdünnung und Zeitverlust, aber ohne CO_2-Atm., sind die Faktoren bei Anwendung von unamalgamiertem Zink: Eisentiter des $KMnO_4 \times 0{,}88 = MoO_3$-Titer $\times$ 0,01579 = P-Titer bei der Titration des „gelben" Niederschlages. Für amalgamiertes Zink betragen diese Faktoren 0,8842 $\times$ 0,01586. Im zweiten Teile der Arbeit werden Versuche angeführt, welche zur Ermittelung der Zus. des *Wismutammoniummolybdats* angestellt wurden. Da wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verb. alle Bestimmungen indirekt gemacht werden müssen, konnten unzweideutige Resultate nicht erhalten werden. Der Verb. dürfte annähernd die Formel $BiNH_4(MoO_4)_2$ zukommen. *Dz.*

F. Mylius. Zur Kenntnis der Molybdänsäure[3]). — Die hauptsächlich qualitativen Versuche des Vf., zu welchen er durch seine Arbeiten über die Löslichkeit der Tellursäure veranlaßt wurde, hatten folgende Ergebnisse: Ein der Orthotellursäure, H_6TeO_6, entsprechendes festes Hydrat der Molybdänsäure existiert nicht. Die in W. gelöste Molybdänsäure ist farblos und entspricht in folgenden Punkten der Allotellursäure: Amorphe Beschaffenheit und unbegrenzte Löslichkeit in kaltem W., komplexe Zus., Löslichkeit in A., Reaktionen und Geschmack einer starken Säure, Fällbarkeit in der Form schwer löslicher, übersaurer Salze, Fällung von Eiweißlösung. Von den isolierbaren, festen Formen der Molybdänsäure hat das gelbe Dihydrat, $(H_4MoO_5)_x$, die größte Löslichkeit in W. Die Bildung des gelben Hydrats erfolgt in Lsgg. von molybdänsauren Salzen oder der freien Molybdänsäure sehr langsam unter dem Einflusse freier Salpetersäure oder Salzsäure. Die zur Phosphorbestimmung dienende salpetersaure Ammoniummolybdatlsg. enthält neben Salpetersäure und Ammonnitrat freie Molybdän-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 919—928. — [2]) JB. f. 1895, S. 2781. — [3]) Ber. 36, 638—640.

säure, sowie saure Ammonsalze derselben. Neu gefunden wurde das Salz NH_3, $4 MoO_3 + 6 H_2O$, welchem vielleicht die doppelte Molekulargröße zukommt, da es beim Erwärmen die Hälfte Ammoniak mit dem W. abgibt, während die andere Hälfte unter Reduktion der Molybdänsäure zerstört wird. Das Salz entsteht in farblosen, kleinen Nadeln bei Zusatz bestimmter Mengen HNO_3, HCl oder H_2SO_4 zu einer Lsg. von käuflichem Ammonmolybdat. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in w. W.; die Lsg. wird durch HNO_3 nicht getrübt und fällt Eiweiß. *Dz.*

Arthur Rosenheim. Zur Kenntnis der Molybdänsäure [1]). — Vf. weist behufs Wahrung der Priorität auf eine den gleichen Gegenstand wie die Mitteilung von Mylius (siehe vorstehendes Referat) behandelnde Arbeit hin, die er mit A. Bertheim [2]) gemeinsam durchgeführt und welche in einiger Zeit erscheinen wird. Seiner Ansicht nach können einige der Schlußfolgerungen von Mylius erst nach Durchführung quantitativer Versuche bewiesen werden. Das von denselben angeblich neu aufgefundene Salz hat Vf. bereits 1897 [3]) beschrieben und hält die von ihm damals aufgestellte Formel $(NH_4)_2Mo_8O_{25} . 13 H_2O$ auch nach seinen neueren Untersuchungen für die richtige. *Dz.*

Arthur Rosenheim und Alfred Bertheim. Die Hydrate der Molybdänsäure und einige ihrer Verbindungen [4]). — Das kanariengelbe Hydrat, $MoO_3 . 2 H_2O$, wurde im Gegensatz zu früheren Angaben nach der Arbeitsweise von Millingk mit 75 Proz. Ausbeute erhalten. Über H_2SO_4 getrocknet, verliert die Verb. nach zwei Wochen 1 Mol. W. und nimmt dabei eine tiefer eigelbe Farbe an; das abgegebene W. wird beim Liegen an der Luft nicht wieder aufgenommen. In 1000 g W. lösen sich bei 18° 1,065, bei 40° 4,541, bei 70° 17,048, bei 75° 17,300 g MoO_3. Die mit Hilfe der zahlreichen Löslichkeitswerte gezeichnete Kurve zeigt bei 70° einen ausgeprägten Knick. Äußerlich kenntlich ist dieser Punkt an einer schnell eintretenden Trübung der Lsg. infolge des Übergangs des als Bodenkörper vorhandenen Dihydrats in das sehr wenig lösliche Monohydrat. Die Bestimmungen der Leitfähigkeit und der Verseifungsgeschwindigkeit weisen auf eine starke Dissoziation hin. Die hierbei und bei kryoskopischen Messungen erhaltenen Zahlen sprechen für das Vorhandensein einer *Octomolybdänsäure*, $H_2Mo_8O_{25}$. Das Monohydrat der Molybdänsäure bildet sich beim Erwärmen des in wenig W. suspendierten Dihydrats auf 70°. Schneeweiße, feine Nadeln, in kaltem W. schwer, leichter in w. W. l.; die Rückverwandlung in Dihydrat ist noch nicht gelungen. Das sehr reaktionsfähige Dihydrat gestattet die Herstellung einer Reihe auf anderem Wege kaum erhältlicher Verbb. *Oxaldimolybdänsäure*, $H_2C_2O_4(MO_3)_2 . 2^1/_2 H_2O$, weiße, mikrokristallinische Substanz, färbt sich am Tageslicht blau, ist sehr ll. in W., l. in w. Methylalkohol, Äthyl, A. und Aceton, unl. in Ä. und Bzl. *Dimethylmolybdat*, $O_2M.(OCH_3)_2$, wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Dihydrat erhalten; weiße, mikrokristallinische Tafeln, die im Lichte sich bläulich färben, fast unl. in Methyl-A., wenig l. in Äthyl-A., sll. in W., wobei nach kryoskopischen Bestimmungen eine Spaltung eintritt. *Molybdänsaures Acetylaceton*, $O_2Mo[CH(COCH_3)_2]_2$

[1]) Ber. 36, 752—753. — [2]) Siehe unten. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 187; JB. f. 1897, S. 897. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 34, 427—447.

oder $O_2Mo[OC(CH_3)CH.COCH_3]_2$, mikroskopische, gelbe Kristalle, die z. B. beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Oxalmolybdänsäure mit Acetylaceton entstehen. *Molybdänsaurer Salicylaldehyd* entsteht in analoger Weise; gelbe, längliche, in kaltem W. unl. Prismen, die durch heißes W. zers. werden. *Methylmolybdänsäuresalicylsäuremethylester*, $CH_3O.O_2Mo.O.C_6H_4.CO_2CH_3$, bildet ein gelbes Kristallpulver, *Äthylmolybdänsäuresalicylsäureäthylester*, $C_2H_5O.O_2Mo.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$, ein weißgelbes Kristallpulver. Essigsäure und Borsäure sind fast ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit von Molybdänsäurelsg., Weinsäure, Äpfelsäure, Mannit erhöhen dieselbe in konz. Lsg.; in verd. Lsg. nimmt die Leitfähigkeit mit wechselnder Verdünnung ab. Oxalsäure und Jodsäure vermindern die Leitfähigkeit. Für konz. Lsg. von Phosphormolybdänsäure scheint das Maximum der Leitfähigkeit mit der Phosphordekamolybdänsäure erreicht zu sein. *Dz.*

Arthur Rosenheim und Isser Davidsohn. Die Hydrate der Molybdänsäure. II. Mitteilung[1]). — Das gelbe Molybdänsäuredihydrat kann in der Weise mit guten Ausbeuten erhalten werden, daß man 1 Vol. einer 15%igen Lsg. des käuflichen Ammoniumparamolybdats unter Umrühren langsam mit dem gleichen Vol. 20%iger HNO_3 und soviel fester NH_4NO_3 versetzt, daß die Lsg. 10 Proz. davon enthält. Durch Impfen mit einigen Körnchen des Dihydrats wird die Kristallisation eingeleitet und nach etwa 8 Tagen werden reiche Ausbeuten erhalten, während nach früheren Vorschriften erst nach 6 bis 8 Wochen meist geringere Mengen erhalten wurden. Ammonsalze vergrößern die Löslichkeit des Dihydrats. Beim Eindunsten einer durch Ausfrieren konz. Lsg. des Dihydrats über H_2SO_4 scheint colloidale Molybdänsäure als glasige Masse mit 12,26 Proz. H_2O zurückzubleiben. Wird die opalescente wäss. Lsg. derselben bei 40 bis 50° eingeengt, so scheiden sich asbestartig verwachsene Nadeln ab von Molybdänsäuremonohydrat, $MO_3.H_2O$. Sie unterscheiden sich von dem bei 70° aus dem Dihydrat erhaltenen Monohydrat durch besser ausgebildete Kristalle, die sich rasch absetzen und eine gut filtrierbare Lsg. geben. Dieses Hydrat wird zum Unterschied von dem ersteren (β) vorläufig als α-Monohydrat bezeichnet. Die Löslichkeit des α-Hydrats ist äußerst gering. Aus den Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit im Vergleich zu jenen des Dimethylmolybdats kann gefolgert werden, daß die Lsgg. von α-Molybdänsäuremonohydrat eine Molybdänsäure von geringerer Molekulargröße enthalten, als die Lsgg. von Molybdänsäuredihydrat. Die Übergänge der verschiedenen Hydrate sind daher nicht als einfache Umwandlungen der verschiedenen Hydrate aufzufassen, sondern als solche, die mit Polymerisation und Entpolymerisation verknüpft sind. Das α-Molybdänsäuremonohydrat ist eine viel schwächere Säure als das Molybdänsäuredihydrat. Um die verschiedenen Angaben über die colloidale Molybdänsäure zu überprüfen, wurde der Einfluß von Säuren auf die Natriumsalze untersucht. Aus einer Lsg., die mit 1 Äq. HCl versetzt war, schied sich bei 40 bis 45° in 4 Tagen ein Na-deka- oder dodekamolybdat ab; dasselbe Salz wurde auch bei Anwendung von 3 Äq. Säure erhalten, während bei 4 Äq. Säure sich ein hellgelber

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 37, 314—325.

Niederschlag absetzt, der sich in kaltem und w. W. zu einer opalescenten Fl. löst, aus welcher Elektrolyte weiße, flockige Molybdänsäure fällen. Dieser Körper ist demnach als Hydrosol der colloidalen Molybdänsäure anzusprechen. *Dz.*

Hermann Großmann u. Hans Krämer. Über die Einwirkung organischer Säuren auf die Leitfähigkeit der gelben Molybdänsäure [1]). — Vf. hat das Verhalten der Lsg. der gelben Molybdänsäure, $MoO_3 . 2H_2O$, gegen einige organische Säuren geprüft. Die für die molekulare Leitfähigkeit der Molybdänsäure erhaltenen Zahlen sprechen für eine mittelstarke Säure, die bei fortschreitender Verdünnung an Stärke abnimmt. Die Tatsache, daß die Molybdänsäure Curcumapapier bräunt, macht es wahrscheinlich, daß sie zu den schwächeren Säuren gehört, wie dies ja auch ihre ausgesprochene Tendenz, Komplexe zu bilden, beweist. Bernsteinsäure zeigt keine Tendenz zur Komplexbildung, dagegen Monoxy- und Dioxybernsteinsäure. Äpfelsäure und Molybdänsäure vereinigen sich zu ausgezeichnet leitenden, komplexen Säuren. Die starke Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zusatz des zweiten Moleküls Molybdänsäure spricht für die Existenz einer Dimolybdänäpfelsäure. Mono- und Dimolybdänäpfelsäure erleiden bei der Verdünnung hydrolytischen Zerfall, da die Steigerung der Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung abnimmt. Die Molybdänsäure verhält sich in durchaus gleichartiger Weise gegen Monoxy- und Dioxybernsteinsäure. Auch hier nimmt die Hydrolyse mit steigender Verdünnung zu. Auch die Citronensäure vereinigt sich mit der Molybdänsäure zu einer stark leitenden Verbindung, während die Oxalsäure keine Erhöhung der Leitfähigkeit zeigt. *Dz.*

A. de Schulten. Kristallographische Gestalt der gelben Molybdänsäure [2]). — Die gelben Krusten, die sich aus einer Lsg. von Ammoniummolybdat in HNO_3 nach längerer Zeit abscheiden, bestehen aus reiner Molybdänsäure. Isolierte, in der Richtung der drei Achsen nahezu 1 mm messende Kristalle waren durchsichtig und hatten spiegelnde Flächen. D^{15} 3,124, monoklin (0,5475 : 1 : 5,332, $\gamma = 90^0 41'$). *Dz.*

G. Bailhache. Über die Oxalomolybdite [3]). — Zur Darst. der komplexen Oxalomolybdite wird Molybdänsulfat, $M_2O_5 . 2SO_3$, in W. gelöst, 2 Mol. Oxalsäure zugesetzt, in der Siedehitze die H_2SO_4 durch die berechnete Menge $Ba(OH)_2$ gefällt, filtriert; man setzt dem Filtrat 1 Mol. K_2CO_3 zu und konz. im CO_2-Strome. Beim Erkalten scheiden sich die roten Kristalle des *Kaliumoxalomolybdits* aus; dieselben verlieren im Vakuum W., nehmen eine orangegelbe Farbe an und haben dann die Zus. $MoO(OH)_3C_2O_3(OH)K$. In der wäss. Lsg. des Molybdits erzeugten Alkalilaugen, Alkalicarbonate, NH_4Cl, $NaSO_4$ und Natriumacetat einen eisenoxydähnlichen Niederschlag. Derselbe besteht aus einem Gemisch von Molybdändioxydhydrat und dem Klasonschen Molybdänylhydrat, $MoO(OH)_3$. Wird das Kaliumoxalomolybdit mit NH_4Cl in konz. HCl gelöst, so erhält man das Molybdänylammoniumdoppelchlorid, $MoOCl_3 . 2NH_4Cl$, in grünen Kristallen. Zu der gleichen

---

[1]) Ber. 36, 1606—1610. — [2]) Bull. soc. franç. Minéral. 26, 6—8; Ref. Chem. Centr. 74, II, 789. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 29, 161—166.

Doppelverb. kommt man vom Molybdänsulfat mit HCl. Durch verd. HNO_3 wird das Oxalomolybdit zu Kaliumoxalomolybdat, $MoO_3C_2O_4HK.H_2O$, oxydiert. Das Kaliumoxalomolybdit gibt erst von 115° an sein Konstitutionswasser ab; erst bei 180° wird es vollständig entwässert. Dabei beginnt es sich schon zu zersetzen unter Abgabe von W., CO und CO_2 nach der Gleichung: $2[MoO(OH)_3C_2O_3(OH)K] = MoO_2 + MrO_4K_2 + 2CO + 2CO_2 + 4H_2O$. Das *Ammoniumoxalomolybdit*, $MoO(OH)_3C_2O_3(OH)NH_4$, wird in gleicher Weise wie das K-Salz hergestellt, ist von gelber Farbe; das Hydrat mit $1H_2O$ ist rot. Beim Erhitzen hinterbleibt ein N-haltiges Molybdänsesquioxyd. Das *Ba-Oxalomolybdit*, $[(MoO)_2(OH)_6(C_2O_4)_2H_2Ba.H_2O]$, granatrote Kristalle, die das W. erst bei 110 bis 115° zu verlieren beginnen, kann aus dem K- oder NH_4-Salze durch doppelte Umsetzung mit $BaCl_2$ oder durch Fällung des gelösten Molybdänylammoniumdoppelchlorids mit $BaCl_2$ in Gegenwart von Oxalsäure dargestellt werden. *Dz.*

G. Levi und E. E. Spelta. Über die Phosphormolybdänsäure[1]). — In Übereinstimmung mit Finkener und Gibbs wurde bei drei sorgfältig gereinigten Proben nach den durchgeführten Analysen die Formel $H_3PO_4.12MoO_3 + 29H_2O$ gefunden. Es wurden kryosk. Versuche in W., A., Essigsäure, Nitrobenzol durchgeführt, von denen nur die in W. und A. zu brauchbaren Ergebnissen führten. Die Bestimmungen der Leitfähigkeit, der Geschwindigkeit der Katalyse des Methylacetats, ferner das Verhalten gegen Basen und Indikatoren und die Leitfähigkeitsbestimmung während der Neutralisation sprechen dafür, daß die Bindung zwischen Phosphorsäure und Molybdänsäure sehr unstabil ist und von Alkalien, zum Teil auch schon von W., gelöst werden kann. Nur durch die Spaltung in alkalischer Lsg. läßt sich die Existenz von 27 substituierten H-Atomen erklären. Für diese Spaltung spricht auch der Umstand, daß der mit NH_3 aus der Lsg. zunächst ausfallende Niederschlag von Phosphormolybdat sich bei Ggw. eines geringen Überschusses von Alkali wieder löst und daß die Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat nur in stark saurer Lsg. erfolgen kann und der Niederschlag sich in NH_3 wieder vollständig löst. Ein Säurezusatz begünstigt die Bildung des unlöslichen Produktes. *Dz.*

A. Miolati. Über die gelbe Phosphormolybdänsäure[2]). — Vf. berichtet über Versuche mit der Phosphormolybdänsäure, die nicht vollständig mit den von Levi und Spelta (siehe vorst. Ref.) gezogenen Schlüssen übereinstimmen. Die durch Zers. von Ammoniumphosphormolybdat mit Königswasser und wiederholte Umkristallisation aus mit HNO_3 angesäuertem W. erhaltene Säure hatte die Zus. $H_3PO_4.12MoO_3.29H_2O$; bei 140° trat Entwässerung ohne weitergehende Zers. ein. Auf 1 Mol. Säure wurden bei der Titration mit $^1/_{10}$ n-NaOH und Phenolphtaleïn und Lackmus als Indikator 26 Mol. NaOH verbraucht. Vf. erörtert die Gründe, die dafür sprechen, daß die Säure nach den Leitfähigkeitsbestimmungen eher als sechsbasisch und nicht als dreibasisch aufzufassen ist. *Dz.*

A. Chilesotti. Über die elektrolytische Reduktion der sauren Lösungen von Molybdänsäureanhydrid und über einige Verbindungen des

---

[1]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 207—226. — [2]) Daselbst, II, S. 335—349.

Molybdäntrichlorids [1]). — Wird eine Lsg. von Molybdänsäureanhydrid in HCl mit einer Hg-Kathode und einer Stromdichte von 1 bis 2 Amp. pro qdm. elektrolysiert, so entsteht eine Lsg. von ***Molybdäntrichlorid.*** Die bei der elektrolytischen Reduktion von 20 g Anhydrid in 150 ccm HCl (D. 1,142) entstehende rote Lsg. wurde auf dem Wasserbade eingedampft; es wurde ein in W. und A. l., amorpher, brauner Rückstand erhalten. Beim Verdampfen über H_2SO_4 resultiert ein noch nicht näher untersuchter brauner, zerfließlicher, kristallinischer Rückstand. Die Verbindung entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion einer 10 %igen Ammoniummolybdatlsg. in H_2SO_4. Untersucht wurde das Verhalten der erhaltenen Lösung gegen $KMnO_4$. Dieses sowie die Übereinstimmung der Lsg. mit der roten Lsg., welche bei der Reduktion der salzsauren Lsg. von MoO_3 erhalten wurde, gab Aufschluß über die Natur derselben. — Es werden die dargestellten Doppelsalze des Molybdäntrichlorids beschrieben. Das *K-Salz*, K_3MoCl_6, wird in roten Kriställchen erhalten, indem man zu 35 ccm einer 30 %igen Lsg. von $MoCl_3$ 100 ccm einer 9 %igen KCl-Lsg. zusetzt, auf dem Wasserbade konz. und mit HCl-Gas sättigt. Das *Rb-Salz*, $MoCl_5Rb_2 . H_2O$, entsteht in roten Kristallkrusten aus $MoCl_3$-Lsg. und $RbCl$ oder auch als rotkristallinisches Pulver. Das *Cs-Salz*, $MoCl_5 . Cs_2 . H_2O$, entsteht in drei roten Formen. Aus den Mutterlaugen des K- und Rb-Salzes konnten mittels HCl-Gas fast schwarze Doppelverbb. erhalten werden. Das *NH_4-Salz*, $MoCl_5(NH_4)_2 . H_2O$, entsteht aus der frisch bereiteten Lsg. von $MoCl_3$ auf Zusatz von NH_4Cl als ziegelrotes Pulver. Das K- und NH_4-Salz lösen sich sehr leicht, Rb- und Cs-Salz weniger leicht in W., die Salze sind fast unl. in A. und Ä. In der wäss. Lsg. tritt in der Wärme Zers. ein. Die Lsg. wird dann durch $FeCl_3$ blau gefärbt; Ferricyankalium färbt intensiv rotbraun. Zwecks Analyse wird zunächst mit HNO_3 oder H_2O_2 oxydiert und hieraus das Mo als Sulfid gefällt. *Dz.*

Oechsner de Coninck. Über die Stellung des Urans im periodischen System [2]). — Das Uran, dessen Metallcharakter durch die Untersuchungen von Péligot, Zimmermann und Moissan sicher erwiesen ist, kann man an die Seite des Eisens und der Metalle dieser Gruppe stellen unter Berücksichtigung seiner Analogien mit W und Mo. Doch ist zu bedenken, daß das U Eigenschaften hat, die nur ihm allein zukommen und daß die wahre Konstitution der Uranverbindungen noch der Aufklärung bedarf. *Dz.*

O. S. Pullmann jun. Bestimmung des Urans und des Uranylphosphats mittels des Zinkreduktors [3]). — Die Bestimmung des Urans in Uranylsalzen erfolgt nach Kern in der Weise, daß man die heiße Uranylsulfatlsg. durch eine in einer 50 ccm-Bürette befindlichen langen Säule von amalgamiertem Zink (Reduktor von Jones) in einem mit Na_2CO_3 beschickten Erlenmeyerkolben fließen läßt. Durch die Entw. des CO_2 soll eine Oxydation des quantitativ gebildeten Uranosalzes ver-

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. **12**, II, 21—26, 67—73; Gazz. chim. ital. **33**, II, 349—362. — [2]) Rev. gén. de Chim. pure et appl. **5**, 377—379; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 375. — [3]) Sill. Amer. J. **16**, 229—239; Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 113—124.

hindert werden; letzteres wird dann mit $KMnO_4$ titriert. Vf. hat bei der Nachprüfung der Methode unter den angegebenen Versuchsbedingungen gefunden, daß die Reduktion des Uranylsalzes eine weitergehende ist, als Kern annimmt. Vf. verwendete eine Uranylnitratlsg., deren Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Eine abgemessene Menge derselben wurde mit Schwefelsäure in das Sulfat verwandelt und soviel überschüssige H_2SO_4 zugesetzt, daß diese zum Gesamtvolumen der Fl. im Verhältnis von 1 : 5 und 1 : 7 war. Das Durchfließenlassen der Lsg. dauert etwa 1 Std. und es wird hierauf mit 250 ccm h. W. nachgespült. Die bei der Titration mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ erhaltenen Resultate waren zu hoch auch dann, wenn ohne CO_2-Atmosphäre gearbeitet wurde. Richtige Resultate wurden erhalten, wenn die reduzierte Lsg. durch Luft in eine offene Porzellanschale tropfte, da dann der unter die UO_2-Stufe reduzierte Anteil zu dieser Stufe zurückoxydiert wurde. Hierbei findet keine merkliche Oxydation zur UO_3-Stufe statt. Bei der Rückoxydation zu UO_2 geht die olivengrüne Farbe der Flüssigkeit in die meergrüne über. Das günstigste Säureverhältnis ist 1 : 6. Während der Titration der heißen Lsg. mit Permanganat nimmt die Fl. nach und nach eine gelbgrüne Farbe an. Das von Kern beobachtete Durchgehen des feinen Niederschlages von *Ammoniumuranylphosphat bei Bestimmung der Phosphorsäure* kann man bei Anwendung von sehr feinem Asbest im Goochtiegel vermeiden. Die Bestimmung der Phosphorsäure nach diesem Verfahren wird näher beschrieben. Der filtrierte Niederschlag wurde in verdünnter H_2SO_4 gelöst und die heiße Lsg. mittels des Zinkreduktors und Titration mit $KMnO_4$ bestimmt. Die angegebenen Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung. *Dz.*

A. Colani. Über einige binäre Verbindungen des Urans[1]. — Durch Erhitzen des Doppelsalzes $UCl_2 . NaCl$ in einem trockenen Schwefelwasserstoffstrome auf 500 bis 1000° erhält man das *Sulfid US* in sehr dünnen, großen, viereckigen Tafeln. Die Anwendung des Doppelchlorids, welches wenig hygroskopisch und nicht flüchtiger als das NaCl ist, ist von Vorteil gegenüber dem von Herrmann angewendeten Uranchlorid. Das Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit W. von NaCl befreit, dann mit A., Ä. gewaschen und im Vakuum getrocknet. Da die Verb. US W. sehr energisch bei Rotglut zers., ist es notwendig, den H_2S vollkommen zu trocknen. Einfacher ist die Anwendung eines vollkommen getrockneten Wasserstoffstromes, der mit Schwefeldampf beladen ist. Man erhält auch die gleiche Verb. durch Verschmelzen des Doppelchlorids mit den Sulfiden des Na, Mg, Al, Sb oder mit Zinnsulfür. Das so erhaltene Uransulfür enthält nur Spuren der angewendeten Metalle. In gleicher Weise wie das Sulfid entsteht das *Uranselenid.* Die Kristalle sind außerordentlich dünn und daher nicht meßbar. Wird die Verb. bei zu niedriger Temperatur hergestellt, so kann sie pyrophorisch sein. Durch Einwirkung eines mit sehr wenig Se beladenen H-Stromes bei 1000° erhielt Vf. einmal das kristallinische Selenid U_4Se_3. Durch Schmelzen des $UCl_2 . NaCl$ mit Na_2Te bei 1000° in Gegenwart von überschüssigem Te im Wasserstoffstrom entsteht das Tellurid U_4Te_3, schwarze, metallisch glänzende Tafeln. Das Tellurid

[1]) Compt. rend. **137**, 382—384.

U Te konnte nicht dargestellt werden. Das *Nitrid*, U_3N_2, entsteht leicht beim Erhitzen des Doppelchlorids im trockenen Ammoniakgas bei lebhafter Rotglut. Nach Entfernung des NaCl erhält man ein kristallinisches, metallisch glänzendes Pulver. Das *Uranphosphid*, U_3P_2, erhält man als schwarzes Kristallpulver durch Erhitzen von Aluminiumphosphid mit $UCl_2 . NaCl$ im H-Strome auf 1000°. Natriumarsenid gibt bei Gegenwart von überschüssigem Arsen bei doppelter Umsetzung mit $UCl_2 . NaCl$ ein Kristallpulver von der Formel U_3As_2. Durch Zusammenschmelzen von überschüssigem Urandoppelchlorid mit einem äquivalenten Gemische von Sb und Al erhält man eine silberweiße, unschmelzbare, aluminiumfreie Legierung von U und Sb. Die Verbb. des Ur mit den dreiwertigen Metalloiden brennen an der Luft schlecht, rufen aber, in die Flamme eines Bunsenbrenners geworfen, lebhafte Funkenbildung hervor. Durch konz. Salpetersäure werden sie heftig angegriffen. *Dz.*

W. Orlow. Über einige basische Salze des vierwertigen Urans [1]). — Es ist unmöglich, aus einer UCl_4-Lsg. Kristalle eines Hydrats dieser Verb. zu erhalten, da sich basische Salze bilden. Aloy hat eine Verb. $UCl_4 5UO_2 . 10H_2O$ beschrieben. Vf. setzt seine in dieser Zeitschrift [2]) beschriebenen Versuche fort; eine $UOCl_2$-Lsg. in A. und Ä. wird dem Licht ausgesetzt, es bildet sich bei längerem Stehen ein kristallinischer Niederschlag von der Formel $UCl_4 . 2UO_2 . 13H_2O$, der in A. l. war und durch Ä. wieder ausgefällt wurde. Beim Trocknen über H_2SO_4 wird Wasser abgegeben und es entsteht $UCl_4\ 2UO_2\ H_2O$. Wird bei 100° getrocknet, so entsteht $UCl_4 . 4H_2O$. In W. und A. sind die Verbb. mit dunkelgrüner Farbe l. und geben mit oxalsaurem Ammonium ein basisches Salz von der Formel $U(C_2O_4)_2\ 2UO_2$, das im Überschuß des Oxalats l. ist. *Kpn.*

Carl Renz. Über Verbindungen von Uransalzen mit organischen Basen. — Vgl. diesen JB., S. 251. *Bdl.*

W. Oechsner de Coninck. Studium des Uranylchlorids [3]). — Uranylchlorid ist ein in W. sll., zerfließlicher, gelber Körper mit grünlichem Reflex; aus der wäss. Lsg. erfolgt allmählich Abscheidung von geringen Mengen eines gelben Hydrats des Uranoxyds, $UO_3 . 2H_2O$. Die 1%ige wäss. Lsg. des Chlorids hat die D. 1,0056, die 10%ige Lsg. 1,0517. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich das Chlorid unter Abgabe gelber Dämpfe in das grüne Oxyd. Mit gelöschtem Kalk unter Luftabschluß calciniert, entsteht Uranoxyd, mit überschüssigem, gebranntem Kalk calciniert entsteht das gelbe Uranat, $CaUO_4$, und in geringer Menge das grüne Diuranat, CaU_2O_7. Bei der Calcination von UO_2Cl_2 mit Barythydrat entsteht UO_4Ba und U_2O_7Ba. Beim Schmelzen des Chlorids mit Kalk entsteht Diuranat, $K_2U_2O_7$, neben wenig Uranat, K_2UO_4. Das Diuranat ist unl. in W., ll. in verd. HNO_3. H_2SO_4 zers. das Uranylchlorid in der Kälte unter Bildung von HCl und Uranylsulfat. HNO_3 löst das Chlorid mit gelber Farbe in der Kälte, während in der Wärme Zers. unter Abgabe von nitrosen Dämpfen und Chlor erfolgt. H_2S zers. das Chlorid bei Rotglut unter Ab-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 35, 513—515. — [2]) Daselbst 34, 378. — [3]) Belg. Acad. Bull. 1903, S. 709—712.

scheidung von Schwefel nach der Gleichung: $UO_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + S + UO_2$. Zinkstaub reduziert das Chlorid zu braunem oder braunschwarzem Oxyd. Die wäss. Lsg. von UO_2Cl_2 gibt mit Kalilauge einen käsigen, orangefarbigen, mit wäss. NH_3 einen hellgelben, mit Na_2CO_3 einen gelatinösen, hellgelben, mit Schwefelammon einen käsigen, braunen Niederschlag, mit H_2S erst nach 24 Std. eine bräunliche Trübung, Ferrocyankalium einen rotbraunen, im Überschuß unl. Niederschlag. *Dz.*

Oechsner de Coninck. Studie über einige Uransalze [1]). — *Uranisulfat* wurde durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Uranioxyd als gelbes Salz mit 3 Mol. Kristallw. erhalten. Bei 100° verliert es ungefähr $1{,}5\,H_2O$, bei 110 bis 115° noch $0{,}5\,H_2O$; das dritte Mol. H_2O wird erst beim Erhitzen über 175° abgegeben. Beim Erhitzen auf dunkle Rotglut wird SO_3, SO_2, O abgespalten und das zurückbleibende U_2O_3 geht bei weiterem Erhitzen in U_3O_4 über. Bei raschem Erhitzen hinterbleibt das Oxyd U_4O_5. Vf. bestimmte die DD. des Uranisulfats in wäss. Lsg., die Lösungswärme des Salzes, die Refraktometeranzeige der wäss. Lsg., sowie die Löslichkeit in W., A., konz. HCl, BrH, konz. HNO_3, H_2SO_4 (D. 1,138), Königswasser, Selensäure, sehr konz. Ameisensäure, Eisessig. Er bespricht dann die Elektrolyse des Salzes und die Einw. der violetten Strahlen auf die Lsgg. desselben. *Uranosulfat* wurde durch Einw. von H_2SO_4 auf das Uranohydrat hergestellt, enthält 4 Mol. H_2O und ist von rein grüner Farbe. Es wurden die DD. der wäss. Lsgg., der Lsgg. in H_2SO_4 (D. 1,14) und HCl (D. 1,046) bestimmt. Durch W. wird Uranosulfat zers. unter Bildung basischer Salze. Weiter wurde die Löslichkeit des Uranosulfats in verd. HNO_3, Selensäure, A. (94°), H_2SO_4 (verd. mit 4 Vol. W.), verd. BrH, verd. Essigsäure bestimmt. Bei der Elektrolyse verhielt sich das Salz analog dem Uranisulfat. Weiter wurde die Einw. von Uranosulfat auf die Chloride von Gold und Platin untersucht und gefunden, daß stark verd. Lsgg. von Uranosulfat und Platinchlorid im dunkeln und im zerstreuten Tageslichte nicht aufeinander wirken. Im direkten Sonnenlichte erfolgt Oxydation zu Uranisulfat und teilweise Zers. des letzteren zu basischem Sulfat. *Dz.*

R. J. Meyer und Fritz Wendel. Uranyldoppelnitrate [2]). — Uranylnitrat bildet mit den Nitraten des K, NH_4, Rb, Cä und Tl in stark salpetersaurer Lsg. gut kristallisierende Doppelsalze, deren Kristalle sich, mit Ausnahme derer des Tl-Salzes, durch eine sehr lebhafte Fluorescenz von Gelb nach Blaugrün auszeichnen. Die Fluorescenz tritt mit besonderer Tiefe auf, wenn man die Kristalle mit konz. HNO_3 befeuchtet und viel intensiver als beim Uranylnitrat selbst. Die Darst. erfolgt ganz allgemein durch Lösen der beiden Nitrate in molekularen Mengen oder auch mit einem Überschusse des Alkalinitrats in konz. HNO_3 (D. 1,4) und Verdunstenlassen der Lsg. über H_2SO_4 und KOH. Die Zus. entspricht bei allen Doppelsalzen der allgemeinen Formel $R^I.UO_2(NO_3)_3$, worin R = K, NH_4, Rb, Cs, Tl. Die Doppelsalze mit Li-, Na-Nitrat und mit den Nitraten zweiwertiger Metalle konnten bisher nicht erhalten werden. Von den fünf dargestellten Doppelnitraten

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] **28**, 5—15. — [2]) Ber. **36**, 4055—4058.

ist das Tl-Salz das unbeständigste, indem es schon unter dem Einflusse feuchter Luft ziemlich schnell zerfällt. In wäss. Lsg. zerfallen sämtliche Salze in ihre Komponenten. Das K- wie das NH_4-Salz zeigen ziemlich starke radioaktive Wirkungen gegenüber der photographischen Platte. *Dz.*

J. Aloy. Über eine neue Klasse von Peruranaten [1]). — Beim Zusatz von H_2O_2 zu einem gelösten Uransalze entsteht ein weißer Niederschlag. Bei Ggw. von Alkali entsteht eine klare Lsg., aus welcher besonders bei Zusatz von A. gelbe Kristalle von Peruranat ausfallen. Das beste Verfahren zur Darstellung der kristallinischen Peruranate ist folgendes: Aus einer Urannitratlsg. wird das gesamte Metall durch H_2O_2 gefällt, das suspendierte Peruranhydrat mit etwas A. versetzt und unter Umrühren etwas carbonatfreies Alkali hinzugesetzt. Der zuerst auftretende Niederschlag verschwindet allmählich wieder. Am Boden des Gefäßes bleibt eine an den Gefäßwandungen haftende, rote Masse zurück, die man von der Mutterlauge befreit und mehrere Male mit Methylalkohol reinigt. Das *Kaliumperuranat*, $UO_5K_2.3H_2O$, und das *Natriumperuranat*, $UO_5Na_2.5H_2O$, sind schwere, rote Kristallmassen, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff verlieren, bei 100° sich rasch und vollständig zersetzen. W. zerstört die Substanzen unter Bildung unlöslicher Uranate, mit HCl wird Cl entwickelt, mit verd. HNO_3 entsteht ohne Gasentwickelung Peruranhydrat. Es existieren demnach zwei Klassen von Peruranaten, die hier beschriebenen entsprechend der Säure $UO_4.H_2O$ und die von Fairley entdeckten gelben Salze, $UO_4(M_2O_2)_2$. *Dz.*

Zink. Cadmium. Indium.

Paul Diergart. Nochmals ψευδάργυρος und seine vermeintliche Identität mit Zink [2]). — Vf. wendet sich gegen die Ansicht Helms, daß ψευδάργυρος mit Zn identisch sei. Nach Strabo sei den Alten das Zn überhaupt nicht bekannt gewesen, der von Strabo beschriebene Vorgang sei in der Hauptsache eine unklare Darstellung von dem Verhüttungsprozeß des andeirischen Eisens. Nach den neuesten Untersuchungen, die vom Vf. und C. Andreas angestellt worden sind, sprechen die alten Überlieferungen nicht im geringsten für Zn, wohl aber für Cu. *B.*

S. S. Sadtler. Elektrolytische Gewinnung von Zink aus seinen Erzen [3]). — Dieselbe geschieht unter Mitwirkung einer alkalischen Hypochloritlsg., in welcher sich Zn und einige andere Metalle unter Bildung von $Zn(ONa)_2$ und NaCl löst. Aus dieser Lsg. wird Zn unter Rückbildung von NaOCl elektrolytisch abgeschieden. Auch fein verteilte sulfidische Erze können auf diese Weise unter Abscheidung von S zersetzt werden, ebenso der Franklinit. Des weiteren wird die Ausführung der Methode beschrieben und eine Anwendung derselben für die Trennung von Au und Ag von Pb und anderen Metallen. *B.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 292—294. — [2]) J. pr. Chem. **67**, 326—334, 429—432. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. **10**, 1—3; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 1074.

Wilhelm Strzoda. Einiges über elektrolytische Metallproduktion auf nassem Wege, insbesondere über Zinkdarstellung [1]). — Die elektrolytische Metallgewinnung auf nassem Wege bietet große Schwierigkeiten. Die Anordnung von Erz um die Anode, an der bei der Zersetzung die Säure sich abscheidet, ist nicht günstig, da sich das Erz im Diaphragma festsetzt, und dem Strom hierdurch ein hoher Widerstand in den Weg gelegt wird. Ferner wird durch das Diaphragma und das festsitzende Erz den gelösten Zn-Salzen ihre Wanderung zur Kathode erschwert. Andererseits müssen zwischen den Elektroden große Entfernungen gewählt werden, um Platz für Diaphragma und Erz zu gewinnen. Das D. R.-P. Nr. 118 291 arbeitet im Gegensatz hierzu viel günstiger. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Beschaffung geeigneter Anoden. Bei Anwendung von l. Anoden aus unreinem Metall und Abscheidung eines anderen Metalls aus Salzlsgg. handelt es sich mehr um Raffination als Produktion. Es kann unter diesen Bedingungen nur auf Gewinn gerechnet werden, wenn die Produkte des gelösten Anodenmaterials einen bestimmten Wert haben. Zu einer wirklichen Produktion sind unangreifbare Anoden notwendig, wodurch Polarisation und Mehrverbrauch an Strom eintritt. Platin zu verwenden ist wegen des hohen Preises und der vorsichtigen Behandlung für den Großbetrieb unzweckmäßig, auch würden durch die geringsten chemischen Angriffe sehr bedeutende Verluste entstehen. Kohle könnte als das idealste Anodenmaterial betrachtet werden, wenn nicht für bestimmte Fälle, besonders bei nasser Elektrolyse sich besondere schwere Übelstände zeigten. Nur wenige andere Stoffe können noch als Anodenmaterial Verwendung finden und diese nur in ganz besonderen Fällen. Ni und Fe versagen in sauren Elektrolyten vollständig, ebenso das Höpfnersche Ferrosiliciummaterial. Blei bietet nur bezüglich der Beibehaltung der äußeren Form einige Vorteile, während es bald in PbO_2 verwandelt wird. Für die elektrolytische Zn-Gewinnung ließen sich die den Kohleplatten anhaftenden Mängel leicht beseitigen. Auch ist es möglich, nicht zu teure Eisenlegierungen herzustellen, die im sauren Elektrolyten genügend widerstandsfähig sind. *B.*

James Swinburne. Chlorierendes Schmelzen mit Elektrolyse [2]). — Vf. beschreibt einen neuen Prozeß zur Extraktion von Erzen mittels Chlor. Das Verfahren ergibt sich aus folgenden Gleichungen; das Symbol N faßt mehrere Metalle zusammen. 1. $ZnS + NS + 2 Cl_2 = ZnCl_2 + NCl_2 + 2 S$; der Schwefel destilliert ab. 2. $Zn + ZnCl_2 + NCl_2 = 2 ZnCl_2 + N$, Reduktion der edleren Metalle aus der Schmelze der Chloride durch Zn. 3. Elektrolyse von $2 ZnCl_2 = 2 Zn + 2 Cl_2$; das Chlor geht in den ersten Prozeß zurück, das Zn zur Hälfte in den Reduktionskessel. Vf. bespricht die Vorteile des Prozesses gegenüber den älteren, die Apparatur und sonstige Einzelheiten des Verfahrens und die Kosten. Ferner werden noch Einzelheiten über die Gewinnung der Metalle Sb, As, Bi, Co, Cu, Au, Fe, Mn, Ni, Ag, Sn, falls sie in den Erzen vorkommen, gemacht. An der Kostenrechnung des Vfs. lassen

[1]) Chemikerzeit. 27, 741—743. — [2]) Ref. Chem. News 88, 63—66, 73—75; Vortrag vor der Faraday Soc. Juni 1903; Electrochim. and Metallurg. 3, 68—85.

sich Aussetzungen machen; die Ökonomie des Verfahrens bleibt aber dennoch gut. *H. D.*

Henry Maurice Taquet. Verfahren der Zinkdestillation unter gleichzeitiger Gewinnung von Erdalkalisulfiden. [D. R.-P. Nr. 137004][1]). — Im Gegensatz zu früheren Verfahren, bei denen man vermied, die Destillation von Zinkerzen in Ggw. von Sulfaten auszuführen, beruht das neue Verfahren, um in wirtschaftlicher Weise Sulfide der Erdalkalien und metallisches Zink zu gewinnen, auf folgendem Prinzip: Wenn man ein Gemenge von Zinkoxyd, Erdalkalisulfat und Kohle oder ein Gemenge von Zinksulfat, Erdalkali und Kohle der Destillation unterwirft, so erhält man Erdalkalisulfid, während das Zink abdestilliert: $ZnSO_4 + CaO + 5C = Zn + CaS + 5CO$ oder $ZnO + CaSO_4 + 5C = Zn + CaS + 5CO$. Galmeierze, die reich an Kalk, Baryt oder Strontian sind, werden mit Zinksulfat gemischt, so daß infolge doppelter Umsetzung Zinkoxyd und Erdalkalisulfat gebildet wird, und zwar wendet man einen geringen Überschuß von Erdalkali im Verhältnis zu der im Zinksulfat enthaltenen Schwefelsäure an. — Reine oder bleihaltige Blenden, die einer Sulfatröstung unterworfen sind, und demgemäß das Zink als neutrales oder basisches Sulfat enthalten, werden mit Kalk, Baryt oder Strontian gemischt oder zweckmäßiger mit Galmeierzen, die reich an diesen Stoffen sind, und nach Zusatz von Kohle der Destillation unterworfen. Die Vorteile des Verfahrens sind folgende: An Baryt oder Kalk reiche Galmeierze lassen sich ohne Schwierigkeiten verarbeiten. Reine oder bleihaltige Blenden, die man bisher tot brennen mußte, brauchen nach dem vorliegenden Verfahren nur auf Sulfat geröstet zu werden, wodurch ein Wegfall der Bleikammern und ein Minderverbrauch von Kohle für den Röstprozeß bedingt ist. *Op.*

Evan Henry Hopkins. Verfahren zur Beseitigung des Bleies aus bleioxydhaltigen Zinkdämpfen, welche durch Destillation bleihaltiger Zinkerze in Retorten durch Erhitzen mit Kohle erhalten wird. [D. R.-P. Nr. 137005][2]). — Die in gewöhnlicher Weise durch Rösten der geschwefelten Erze gewonnene Menge von Blei- und Zinkoxyd wird mit Steinkohle oder anderem kohlenstoffhaltigen Material vermengt, welche ausreicht, die Oxyde zu reduzieren (und zu verhindern, daß das nachher gewonnene Blei die Retorten angreift) und in Retorten der Destillation unterzogen. Nach dem vorliegenden Patent werden die dabei gebildeten Destillationserzeugnisse beim Austritt aus der Retorte durch ein Filter von weißglühender Kohle geleitet; die von den Zinkdämpfen mitgerissenen Bleioxyde werden in dem weißglühenden Kohlenfilter zu Blei reduziert, das, weil nicht flüchtig, in dem Filter oder Retorte zurückbleibt, während das Zink abzieht und somit völlig rein gewonnen wird. *Op.*

Fritz Projahn. Verfahren zur Verarbeitung stark eisenhaltiger Zinkerze mittels eines erhitzten reduzierenden Gasstromes. [D. R.-P. Nr. 142231][3]). — Bei gut gerösteten Eisenerzen gelingt die Gewinnung sowohl des Eisens, als auch des Zinkes und die Trennung beider Körper als Metalle in der Weise, daß die Erze zunächst bei der niedrigeren Reduktionstemperatur des Eisens und später bei der Siedetemperatur

[1]) Patentbl. 24, 8. — [2]) Daselbst, S. 101. — [3]) Daselbst, S. 1146.

des Zinks mit einem vorgewärmten überschüssigen Strome von Leuchtgas behandelt werden. Die oxydierende Wirkung der Nebenprodukte der Eisenreduktion, Wasserdampf und Kohlensäure, auf das metallische Zink wird auf diese Weise vermieden. Das Zinkoxyd wird erst nach dem Eisen, und zwar vorwiegend durch die Kohlenwasserstoffe reduziert und destilliert in Dampfform ab. Die überschüssigen Gase können wieder zu weiteren Erzreduktionen im Anfangsstadium dienen, können aber auch als Heizgase benutzt werden. Durch geeignete Regelung des Eisengehaltes der Beschickung kann eine gleichmäßige Ausnutzung sowohl der Kohlenwasserstoffe als auch des Kohlenoxyds und des Wasserstoffes erreicht werden. *Op.*

August Gasch. Verfahren zum Entzinken von zinkhaltigen Kiesabbränden. [D. R.-P. Nr. 142 933] [1]). — Die zinkhaltigen Schwefelkiesabbrände werden nach dem Zerkleinern auf 1 bis 2 mm Korngröße mit der theoretischen, dem Zinkgehalt entsprechenden Menge von Schwefelsäure von 60° B aufs innigste gemischt und das Ganze 1 bis 2 Tage auf Haufen liegen gelassen. Das Produkt wird darauf noch einer 5- bis 6 stündigen Röstung bei schwacher Rotglut unterworfen und schließlich systematisch ausgelaugt. *Op.*

G. T. Moody. Die atmosphärische Zerstörung des Zinks [2]). — Um zu konstatieren, ob die Produkte der atmosphärischen Korrosion des Zn Oxydationsprodukte sind, die durch das Zusammenwirken von Metall, H_2O und O zustande kommen, wurden dünne Metallstreifen 5 Monate lang der Einw. der Atmosphäre ausgesetzt. Die Oberfläche des Metalls bestand aus $ZnCO_3$, $3\,Zn(OH)_2$. Es ist also die atmosphärische Korrosion des Zn kein direkter Oxydationsvorgang, sondern geht erst unter Mitwirkung der CO_2 vor sich. In einer gesättigten CO_2-Lsg. verhält sich Zn ebenso, das Zn löst sich unter Entw. von Wasserstoff und Bildung von basischem $ZnCO_3$, das in Lsg. geht, beim Kochen sich ausscheidet, und gemäß der Analyse sich als dieselbe Verb. erweist wie die durch den Einfluß der Atmosphäre entstandene. Durch H_2O_2 wird Zn leicht in Hydroxyd verwandelt, während Eisen unverändert bleibt. Blei dagegen wirkt heftig auf H_2O_2 ein unter Entw. von H_2O-Dampf und O, wobei es sich mit braunem Superoxyd überzieht, das ein ganz anderes Aussehen zeigt als wenn Pb von der Atmosphäre verändert wird. *B.*

F. Dienert. Einwirkung des Zinks auf die Mikroben des Wassers [3]). — Vf. hat den Bacillus Eberth und den Bacillus Coli in 10 ccm destilliertes W. gebracht und auf den Boden desselben einige Zn-Granalien. Nach 36 Stunden waren die oberen Schichten des W. in jeder Probe steril. Die unteren Schichten in der Umgebung des Zn enthielten noch lebende Bakterien. Nach 48 Stunden war die Sterilisation durch die ganze Probe hindurch vollständig. Durch den Einfluß des W. geht etwas Zn in Lsg. als $Zn(OH)_2$, welches jedoch nicht genügt zur vollständigen Sterilisation des Wassers. Die Bakterien üben ebenfalls einen lösenden Einfluß auf Zn aus, es bilden sich l. Salze des Zn, welche das Protoplasma der Bakterien durchdringen und das Absterben der letzteren

[1]) Patentbl. **24**, 1201. — [2]) Chem. News **88**, 302. — [3]) Compt. rend. **136**, 707.

bewirken. Die Sterilisation der oberen Schichten wird durch eine Fällung der Bakterien unter dem Einfluß des gelösten Zn bewirkt. *B.*

Otto Herting. Beitrag zur Kenntnis amerikanischer Zinkblenden. Zinkbestimmungsmethoden [1]). — Jensch fand in der Zinkblende von Eaton 3,4 Proz. Cd, was einem Greenockitgehalt von 4,4 Proz. entspricht. In keinem oberschlesischen Erz fand Jensch mehr als 0,3 Proz. Cd. Vf. konnte in amerikanischen Blenden höchstens 0,25 Proz. Cd konstatieren, was 0,32 Proz. Greenockit entspricht; CaF_2 wurde niemals gefunden. Die Cd-reichste Blende von Colorado enthielt 45,21 Proz. Zn, 6,13 Proz. Pb, 10,81 Proz. Fe, 3,16 Proz. Mn, 0,25 Proz. Cd, 0,1 Proz. Cu, 30,96 Proz. S, 3,34 Proz. SiO_2, entsprechend 63,3 Proz. Zinkblende, 6,13 Proz. Willemit, 7,776 Proz. Bleiglanz, 17,0 Proz. Magnetkies, 5,18 Proz. Manganblende, 0,321 Proz. Greenockit, 0,125 Proz. Kupferglanz. Eine Blende von Michigan enthielt 60,304 Proz. Zn, 1,762 Proz. ZnO, 0,38 Proz. Fe, 29,94 Proz. S, 4,24 Proz. $CaCO_3$, 2,85 Proz. $MgCO_3$, 0,386 Proz. SiO_2 an Al_2O_3 gebunden, entsprechend 90,0 Proz. Zinkblende, 1,7 Proz. Zinkit, 0,8 Proz. Eisenkies, 7,5 Proz. Dolomit. Was die Methoden zur Bestimmung des Zn anbetrifft, so sind die maßanalytischen Methoden zu wenig zuverlässig. Die mit Hilfe von Dimethylamin ausgeführte Methode von Herz zeigt ebenfalls viele Mängel. Die besten Resultate liefert die auch schnell auszuführende Methode nach Murmann, welche Zn aus essigsaurer Lsg. durch H_2S oder $(NH_4)_2S$ fällt bei Ggw. von etwas $HgCl_2$, welches mit ausfällt und die Lsg. schnell klärt, so daß sie nach 5 bis 10 Min. filtriert werden kann. Für eine Trennung von Eisen ist bei technischen Analysen eine zweimalige Fällung mit NH_3 vollständig genügend. *B.*

Richard Amberg. Über die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen [2]). — Aus den Arbeiten von Hantzsch [3]) und Rübenbauer [4]) bezüglich der Konstitution alkalischer Metallsalzlsgg. zieht Vf. für die elektrolytische Ausfällung des Zinks aus Alkalilaugen den Schluß, daß die Feststellung des Verhältnisses Alkalihydroxyd : Zinkhydroxyd von besonderer Bedeutung ist für die Erzielung eines guten Niederschlages und dieses einen konstanten Wert annimmt. Da Zn-Niederschläge mit dem Platin der Kathode oft nicht ohne Schaden der letzteren entfernbare Legierungen bilden, und auch Ag-Kathoden sich nicht bewährten, wurden solche von Ni in Form von Blechen, Cylindern oder Schalen verwandt. In NH_3-Lsg. fällt Zn schwammförmig aus, besser bei Zusatz von KCN aber nur bei Stromd. von 0,02 bis 0,05 Amp. Bessere Resultate wurden mit NaOH-, die besten mit KOH-Lauge erhalten. Ist in der Lsg. nur Zn und KOH, so muß das Mol. Verhältnis K : Zn wenigstens 45, das spez. Gew. nicht $< 1{,}05$ sein. War Zn an eine Mineralsäure gebunden, so muß Zn : K > 75 und D $> 1{,}06$ sein. Ebenso erhält man gute Niederschläge für alle Werte von D bis 1,4 und Zn : K bis etwa 400. H_2SO_4 und HCl üben einen vorteilhaften Einfluß auf die Elektrolyse aus; HNO_3 liefert schwammförmige, KCN spiegelblanke Zn-Niederschläge, letzteres verlangsamt die Ausscheidung auf die 3- bis 4 fache Zeit. Die Abscheidungsspannung beträgt bei 20° C und etwa

[1]) Chemikerzeit. 27, 986—987. — [2]) Ber. 36, 2489—2494. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 289. — [4]) Daselbst 39, 331.

2 cm Elektrodenabstand 3,0 bis 3,1 Volt. Für eine schnelle Abscheidung des Zn beginnt man bei 60 bis 70° C mit 3 Volt Spannung und 1,5 bis 3 Amp. pro 100 qcm, geht unter Erkaltenlassen auf 0,5 Amp. und erhöht zum Schluß der Abscheidung wieder auf etwa 3 Amp. Es lassen sich so etwa 0,3 g Zn pro 100 cm^2 Kathodenoberfläche in 3 bis 5 Std. abscheiden. Ohne Erwärmung sind Stromdichten bis 0,02 Amp. verwendbar, wodurch die Abscheidung sehr verzögert, während bei hohen Stromdichten Zn schwammförmig abgeschieden wird. Es gelingt so Zn von Mg und Al zu trennen, nicht aber von Bi, Mn, Fe. *B.*

A. Hollard. Trennung und Bestimmung von Zink durch den elektrischen Strom [1]). — 1. Lsg. von Kaliumzinkcyanür mit einem großen Überschuß von NaOH. Vf. präzisiert die Bedingungen, unter denen nach seiner Methode die Trennung des Zn von Al und Zn von Fe gelingt. Zur Trennung des Zn von Al wird 1 g der Legierung in Königswasser gelöst, die Salze durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 in Sulfate übergeführt, mit Wasser aufgenommen, NaOH und 10 ccm einer 20%igen KCN-Lsg. hinzugefügt, auf etwa 300 ccm verdünnt und mit einem Strom von 0,1 Amp. das Zn auf Pt-Drahtnetz niedergeschlagen. Die Trennung des Fe von Zn gelingt ebenso. Bei geringem Überschuß von NaOH ist Fe etwas l. und wird mit Zn abgeschieden. Bei großem NaOH-Überschuß bleibt leicht etwas Zn unter dem Fe-Niederschlag, der dann wieder aufgelöst und von neuem elektrolysiert werden muß. Die Trennung des Zn vom Ni gelingt nicht, da eine geringe Menge Ni immer mit dem Zn abgeschieden wird. 2. Lsg. von $ZnSO_4$ unter Hinzufügung von organischen Salzen und einem geringen Überschuß von Essigsäure. Die Methode gibt gute Resultate bei vollständiger Abwesenheit von Fe. Die Trennung des Zn von Al ist schwierig, da während der Elektrolyse sich das Hydroxyd des Al sich ausscheidet, welches Zn mitreißt. Dieselbe Schwierigkeit besteht auch bei der Oxalatmethode. *B.*

A. Thiel und A. M. Kieser. Zur Bestimmung des Zinks als Sulfid [2]). — Die Bestimmung des Zn als Sulfid kann bei Abwesenheit fremder Metalle noch sehr vereinfacht werden. Ist Zn an eine flüchtige Säure gebunden, so daß durch einfaches Eindampfen und Glühen ein Zn-Verlust befürchtet werden muß, so versetzt man die Lsg. mit so viel NH_3, als notwendig ist, um den anfänglich ausgeschiedenen Niederschlag vollständig wieder zu lösen, fällt dann mit Ammonsulfid, dampft im Wasserbad ein, erhitzt noch 1/2 bis 1 Std. auf 120° und glüht darauf im H_2S-Strome, und zwar bei $ZnCl_2$ und $Zn(NO_3)_2$ unter allmählichem Anwärmen. Das zu verwendende NH_3 und $(NH_4)_2S$ muß ohne Rückstand verdampfen. Da NH_4Cl und NH_4NO_3 leicht flüchtig sind, so genügt zu ihrer Verflüchtigung ein einfacher Bunsenbrenner, für schwerer flüchtige ein mittlerer Teclubrenner. Da bei raschem Erhitzen von NH_4Cl und ZnS leicht Verflüchtigung von $ZnCl_2$ eintreten kann, so darf nur langsam erhitzt werden und muß für einen gleichmäßigen, nicht zu langsamen H_2S-Strom gesorgt werden. Die beim Erhitzen von ZnS mit NH_4NO_3 eintretenden kleinen Explosionen haben keinen nach-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 266—269; vgl. auch diesen JB., S. 267. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 198—201.

teiligen Einfluß auf das Resultat; da sich durch Oxydation leicht Sulfat oder Oxyd bilden kann, so muß bei nochmaligem Glühen $(NH_4)_2S$ zugesetzt werden. Die Beleganalysen zeigen alle gute Übereinstimmung. *B.*

E. Rupp. Über eine jodometrische Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium [1]). — Die Eigenschaft der Ferrocyanwasserstoffsäure, mit Zn, Cu, Mn, Co, Ni u. s. w. unl. Salze zu bilden, sollte zur indirekten Jodometrie dieser Metalle benutzt werden. Es zeigte sich, daß die Methode nur für Zn brauchbare Resultate liefert. Es werden 10 ccm einer reinen 5%igen $ZnSO_4$-Lsg. mit 20 ccm $^1/_{10}$ n-Ferrocyankaliumlsg. versetzt, mit etwas W. verdünnt und 30 Min. stehen gelassen, dann mit je 20 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlsg. 1 Std. angesetzt und dann unter Anwendung von Stärkelsg. als Indikator mit $^1/_{10}$ Thiosulfat zurücktitriert. An Stelle der $^1/_{10}$ n-Ferrocyankaliumlsg. kann ebensogut eine empirische Lsg. verwandt werden, deren Gehalt bzw. Jodtiter mit der Jodlsg. übereingestellt wird. Mit anderen Metallen angestellte Versuche hatten keinen Erfolg. Die Methode ist für diese unbrauchbar. *B.*

J. E. Clennell. Notiz zur volumetrischen Zinkbestimmung [2]). — Die vom Vf. angegebene Methode besteht darin, daß das Zn aus Erzen oder ähnlichem Material in gewohnter Weise in Lsg. gebracht, die Lsg. durch NaOH oder NH_3 stark alkalisch gemacht, aufgekocht und filtriert wird. Dann wird eine gemessene, etwa 0,2%ige Na_2S-Lsg. in geringem Überschuß hinzugefügt, ein aliquoter Teil filtriert und dieser mit Kaliumsilbercyanid, durch Versetzen einer $AgNO_3$-Lsg. mit KCN bis zur Trübung erhalten, vermischt, filtriert und ausgewaschen. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $Na_2S + 2KAgCy_2 = Ag_2S + 2NaCy + 2KCy$. Zum Filtrat werden etwa 5 ccm einer 1%igen KJ-Lsg. hinzugefügt, und mit $AgNO_3$ bis zur bleibenden gelblichen Trübung titriert 1 g KCy = 0,3 g Na_2 = 0,25 g Zn. Dieselbe Methode kann zur Bestimmung von Alkalisulfiden dienen. Wenn die zu bestimmende Lsg. Cyanide enthält, so muß eine besondere Probe der Fl., bevor mit $AgNO_3$- und KJ-Indikator titriert wird, mit Bleisalzen zur Entfernung von H_2S behandelt und die entsprechende Korrektion angebracht werden. *B.*

L. L. de Coninck. Apparat zur gasometrischen Bestimmung des Metalls im Zinkstaub und zu anderen analogen Bestimmungen [3]). — Der App. besteht aus einer oben zu einer Kugel erweiterten Gasmeßröhre, an deren unteres Ende das Niveaugefäß angeschlossen ist. Die Kugel trägt zwei Ansätze, von denen der eine mit Glashahn verschlossen, zur Verbindung mit der Atmosphäre dient, der andere durch einen Glashahn mit einem Spiralkühler und dem Gasentwickelungsgefäß [4]) verbunden ist. Das in letzterem aus Zn-Staub und verd. H_2SO_4 entwickelte Gas wird abgekühlt und in der Gasmeßröhre gemessen. *B.*

Ernest A. Lewis. Eine Verbesserung der Trennungsmethode von Zink und Nickel durch Schwefelwasserstoff in einer Gallussäure enthaltenden Lösung [5]). — Vf. fand, daß aus einer neutralen oder schwach H_2SO_4-sauren Lsg. von Zn und Ni, welche 0,3 bis 0,6 g jeden

---

[1]) Arch. Pharm. **241**, 331—335. — [2]) Chem. News **87**, 121. — [3]) Chem. Centr. **74**, II, 521—522; Bull. ass. Belg. chim. **17**, 112—117. — [4]) Chem. Centr. **73**, II, 1434; Bull. ass. Belg. chim. **16**, 284. — [5]) Analyst **28**, 93—97.

Metalls enthält, bei Ggw. von 2 g Gallussäure Zn durch Schwefelwasserstoff vollständig frei von Ni ausgefällt wird. Es wird zur Ausführung der Analyse die H_2SO_4-Lsg. beider Metalle in Mengen von nicht mehr als 0,6 g mit Na_2CO_3 bis zur bleibenden Trübung neutralisiert und die Trübung durch einen Tropfen H_2SO_4 weggenommen, die Lsg. auf etwa 300 ccm verdünnt, 2 g Gallussäure in Lsg. hinzugefügt und ein lebhafter H_2S-Strom hindurchgeleitet. Es fällt reines ZnS, das in bekannter Weise bestimmt wird. Zur Bestimmung des Ni wird die Lsg. auf ein kleines Vol. eingedampft, 30 ccm starke HNO_3 hinzugefügt und gekocht, bis die Lsg. grün ist. Darauf wird 1 ccm H_2SO_4 hinzugefügt, zur Trockne eingedampft, schwach geglüht, der Rückstand mit wenig H_2SO_4 enthaltendem Wasser aufgenommen, die Lsg. filtriert, 10 ccm starkes NH_4OH und 3 g Ammonoxalat hinzugefügt, auf 300 ccm verdünnt und bei etwa 40° C mit drei Bunsenelementen in 3 bis 4 Std. ausgefällt. In derselben Weise gelang Vf. die Trennung des Zn von Co, Fe, Al und Mn in neutraler Lsg. bei Ggw. von 2 g Gallussäure. Co wird mit Zn gefällt. Es können so auch geringe Mengen Ni von Zn getrennt werden, wenn das Zink doppelt gefällt wird. *B.*

O. Doeltz und A. Graumann. Flüchtigkeit des Zinkoxyds [1]. — Vff. haben die Gewichtsverluste von Zinkoxyd beim Erhitzen auf hohe Temperaturen festgestellt und gefunden, daß in reiner Luft die Flüchtigkeit sehr gering ist, durch einen geringen C-Gehalt derselben aber sehr gesteigert wird. Beim ersten Erhitzen auf 1000° entweicht vorher aus der Luft aufgenommene CO_2. Durch 2 stündiges Erhitzen auf 1000° trat ein Gewichtsverlust von 0,06 bis 0,09 Proz. ein. Nach 4 maligem Erhitzen auf 1000° und nachherigem 2 stündigen Glühen bei 1200° wurden 0,14 bis 0,18 Proz. Glühverlust konstatiert. *B.*

Dupré jun. und J. Bialas. Zur Bestimmung der Löslichkeit von Magnesia und Zinkoxyd in Wasser auf Grund des elektrischen Leitvermögens [2]. — Vff. haben, da die Bestimmung der Löslichkeit auf gravimetrischem Wege wegen der Eigentümlichkeit, von MgO und ZnO in äußerst fein verteiltem Zustande in W. suspendiert zu bleiben, auf Schwierigkeiten stieß, dieselbe durch Feststellung des elektrischen Leitvermögens nach der Telephonmethode von Kohlrausch gemessen. Die App. werden beschrieben. Die Löslichkeit für 1 Tl. MgO wurde zu rund 172000 Tln. W. von 18° C gefunden. Für ZnO wurde auf 1 Tl. rund 236000 Tle. W. von 18° C gefunden. Gewichtsanalytisch wurde 1 Tl. ZnO l. in rund 217000 Tln. W. von 18° C festgestellt. *B.*

Rich. Witte. Zincum oxydatum pur. Ph. IV. [3]. — Vf. ist auf Grund der Prüfung versch. Handelspräparate von ZnO zu der Ansicht gelangt, daß scheinbar auch Zinknitrat zur Bereitung von ZnO benutzt wird, da derartige Präparate die HNO_3-Rk. gaben. Da Zinksalze brechenerregend wirken, so schlägt Vf. vor, für die nächste Ausgabe des D. A. die Prüfung des ZnO auf HNO_3 in die Prüfungsvorschriften aufzunehmen. *Tr.*

Kuriloff. Die Zusammensetzung des Zinkperoxyds [4]. — Bei der ersten Behandlung von $Zn(OH)_2$ mit H_2O_2 erhielt Vf. einen Körper von

[1] Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **62**, 181. — [2] Zeitschr. angew. Chem. **16**, 54—55. — [3] Apoth.-Zeitg. **18**, 450. — [4] Compt. rend. **137**, 618—619.

der Zus. Zn_2O_3, bei den folgenden $Zn_{10}O_{17}$, Zn_5O_9 u. s. w., und hoffte durch fortgesetzte Behandlung mit H_2O_2 schließlich zu einem Körper von der Zus. ZnO_2 zu gelangen. Um die chemische Individualität der Oxydationsprodukte festzustellen, bedient er sich einer Methode, die auf dem Gesetz der konstanten Zus. beruht. Bei der graduellen Behandlung von $Zn(OH)_2$ in der angegebenen Weise [Eindampfen der H_2O_2-Lsg. mit $Zn(OH)_2$] erhielt Vf. stets Peroxyde des Zn von der Zus. $ZnO_2Zn(OH)_2$. Aus diesen Beobachtungen gelangt man zu folgenden Schlüssen: 1. Die Oxyde von Forcrand [1]) stellen Zwischenprodukte der Oxydation dar, deren Zus. von der Darstellungsmethode abhängt. 2. Die Zus. des Zn-Peroxyds analog dem des Cd entspricht der Formel $MO_2M(OH)_2$. 3. Die letztere ist im Augenblick die einzige sicher festgestellte Form; bei den anderen Formen muß durch die eine oder andere Methode erst eine bestimmte Individualität bewiesen werden. 4. Nachdem die Individualität der verschiedenen Oxydationsstufen festgestellt ist, kann die Frage nach dem Charakter derselben im Vergleich mit den Peroxyden von Ba, Sr und Ca entschieden werden. *B.*

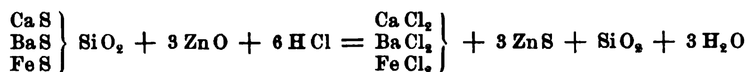
P. A. Meerburg. Einige Beobachtungen im System: Zinkchlorid, Salmiak und Wasser [2]). — Vf. beabsichtigt, die sogen. Doppelverb. der Komponenten $ZnCl_2$, NH_4Cl und H_2O in bezug auf ihre Existenzfähigkeit bei Zimmertemperatur zu untersuchen. Nach einer historischen Einleitung über die bereits vorliegenden diesbezüglichen Untersuchungen berichtet Vf. seine eigenen Untersuchungen, und zwar: A. *der binären Systeme* (NH_4Cl–H_2O), ($ZnCl_2$–H_2O), ($ZnCl_2$–NH_4Cl). Die Löslichkeitsbestimmungen von NH_4Cl in H_2O nach Mulder und Hauer werden vom Vf. unterhalb 0^0 fortgesetzt. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt und durch eine Kurve veranschaulicht, welche aus zwei Teilen besteht, von denen der eine die Zus. der Lsg. enthält, welche bei der entsprechenden Temperatur mit Eis, der andere die, welche mit festem NH_4Cl im Gleichgewicht sein kann. Dem Schnittpunkt beider entspricht die Lsg., welche mit beiden im Gleichgewicht ist; die kryohydratische Temperatur liegt bei — 16^0 C, ihr entspricht ein NH_4Cl-Gehalt der Lsg. von 19,5 Proz. Für das System $ZnCl_2$–H_2O werden die ausgedehnten Arbeiten von Dietz [3]) diskutiert. Vom System $ZnCl_2$–NH_4Cl hat Vf. keine Untersuchungen angestellt. B. *Das ternäre System* $ZnCl_2$–NH_4Cl–H_2O. Die Analysen wurden bei geringeren Zn-Konzz. titrimetrisch, bei größeren gravimetrisch ausgeführt. Da die Doppelsalze von $ZnCl_2NH_4Cl$ und H_2O sehr zerfließlich sind, wurde zu ihrer Bestimmung eine Methode gewählt, welche eine Absonderung der Doppelsalze aus den Lsgg. unnötig macht, und zwar die von Schreinemakers [4]), als Restmethode bezeichnete. Die Isothermen im ternären System sind bei 0^0, 20^0 und 30^0 bestimmt und in ein Dreieck eingezeichnet worden. Die Isotherme für 30^0 besteht aus vier Kurven, entsprechend der Zus. der Lsgg., welche bezüglich mit NH_4Cl, $ZnCl_2 . 3NH_4Cl$, $ZnCl_2 . 2NH_4Cl$ und $ZnCl_2$ im Gleichgewicht sein können. Den drei Schnittpunkten der Kurven (sogen. Quadrupelpunkten) entsprechen Lsgg., welche mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht sein können. Die Isothermen für

[1]) Compt. rend. **134**, 601; **135**, 103. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 199—221. — [3]) JB. f. 1899, S. 237. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 307.

20° und 0° entsprechen der für 30°. Bei 0° konnten nur zwei Schnittpunkte bestimmt werden, der dritte fehlt hier, weil das Gleichgewicht sich bei dieser Temperatur zu langsam einstellt. Von den oben erwähnten möglichen Doppelsalzen sind nur $ZnCl_2 . 2 NH_4Cl$ und $ZnCl_2 . 3 NH_4Cl$ bei Zimmertemperatur existenzfähig. Aus der graphischen Darstellung geht ferner die Unzulänglichkeit der Untersuchungen von Base [1]) und die Genauigkeit der viel älteren Arbeiten von Marignac [2]) hervor. Die gelegentlich anderer Untersuchungen beschriebenen Doppelsalze und Hydrate, die durch vorstehende Untersuchungen keine Erklärung finden, sind bei Zimmertemperatur nicht existenzfähig; sie sind es vielleicht bei sehr tiefen Temperaturen. *B.*

J. L. Breton. Über den Ersatz der basischen Bleifarben durch basische Zinkfarben [3]). — Vf. hat Pb-, Zn- und Lithopone-Anstrichfarben den verschiedensten Einflüssen unterworfen und gefunden, daß die Pb-Farben die geringste Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenen Reagenzien besitzen und beim Vermischen mit Leinöl eine bedeutend weniger homogene Mischung bilden als die Zn-Farben. ZnO besitzt eine doppelt so große Deckkraft wie das Bleiweiß und ebenso Lithopone. Dann entwickeln frische Bleianstriche bleihaltige Ausdünstungen, wodurch die dabei beschäftigten Personen schwere Bleivergiftungen erleiden können, so daß auch vom hygienischen Standpunkt aus die Zn-Farben den Pb-haltigen vorzuziehen sind. *B.*

Chemische Fabrik Innerste-Tal (Langelsheim). Verfahren zur Gewinnung von Zinksulfid aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. [D. R.-P. Nr. 137801] [4]). — Die zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken, die das Zink ganz oder zum Teil als Zinkoxyd bei Ggw. von Calcium-, Baryum- und Eisensulfid enthalten, werden in Kugelmühlen fein gemahlen und mit nur soviel Salzsäure behandelt, daß Baryum, Calcium und Eisen als Chloride in Lsg. gehen, während das Zinkoxyd in unlösliches Zinksulfid übergeführt wird. Das Aufschließen erfolgt nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix} CaS \\ BaS \\ FeS \end{matrix}\right\} SiO_2 + 3\,ZnO + 6\,HCl = \left.\begin{matrix} CaCl_2 \\ BaCl_2 \\ FeCl_2 \end{matrix}\right\} + 3\,ZnS + SiO_2 + 3\,H_2O$$

in der Weise, daß man in stehenden geschlossenen Kesseln, die mit Rührwerk versehen sind, zu 250 l Wasser 1000 kg Schlacke zugibt und dann 1000 kg Salzsäure des Handels zufließen läßt. Die Rk. beginnt sofort und die Temperatur steigt auf 120° C. Nach einer halben Stunde ist die Rk. beendet und das Zinksulfid, das sich in der Lauge als feiner Schlamm schwebend befindet, wird durch Filterpressen von derselben getrennt. Das Filtrieren geht, da die Kieselsäure bei 120° ganz unlöslich geworden ist, sehr glatt. Die Laugen lassen beim Erkalten die Hälfte des $BaCl_2$ und den Rest nach Eindampfen fallen. Bei Zinkschlacken, welche das Zn als ZnO neben Fe_2O_3 enthalten, aber frei von BaS und CaS sind, setzt man diese in einem solchen Verhältnis zu, daß auf 1 Äq. ZnO 1 Äq. der Sulfide kommt. *Op.*

---

[1]) Amer. Chem. J. **20**, 646. — [2]) JB. f. 1857, S. 218. — [3]) Compt. rend. **136**, 1446—1447; Ann. chim. phys. **30**, 554—574. — [4]) Patentbl. **24**, 101.

Victor Bermont. Verfahren zur Gewinnung von Zinksulfid aus Zinkerzen bei ihrer Auslaugung mittels Ammoniak. [D. R.-P. Nr. 145926][1]). — Die zinkhaltige ammoniakalische Lauge wird mit Natriumsulfid oder einer anderen geeigneten löslichen Schwefelverb. versetzt und das Zink als Zinksulfid ausgeschieden. Durch Filtrieren und Abklären trennt man das Schwefelzink von der Ammoniakflüssigkeit ab. Diese ergibt durch Dest. das für einen weiteren Vorgang nötige Ammoniak und Natriumcarbonat, das getrocknet und dann in einem Ofen mit Schwefel zur Regenerierung des Schwefelnatriums behandelt wird. *Op.*

Georges Viard. Darstellung kristallisierter Sulfide von Zink und Cadmium [2]). — Schwefelzink. Leitet man Dampf von $ZnCl_2$, verd. mit CO_2, über gewisse Metallsulfide, so entsteht durch doppelte Umsetzung kristallisiertes ZnS. Man bringt in eine Porzellanröhre zwei Schiffchen $ZnCl_2$ und SnS, leitet einen langsamen CO_2-Strom hindurch, erhitzt das SnS zur Rotglut und bringt darauf das $ZnCl_2$ zur Verdampfung. Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung $ZnCl_2 + SnS = ZnS + SnCl_2$. $SnCl_2$ verflüchtigt sich mit überschüssigem $ZnCl_2$. ZnS setzt sich in farblosen oder schwach gelblichen Nadeln oft von mehreren mm Länge in der Röhre an. Auch Sb_2S_3 wirkt in ähnlicher Weise auf $ZnCl_2$, ist aber noch leichter flüchtig als SnS und daher nicht gut verwendbar. Kristallisiertes CdS wird auf dieselbe Weise erhalten aus $CdCl_2$ und SnS als hexagonale Blättchen oder Prismen mit Pyramiden von rotbrauner bis orangegelber Farbe. Auch hier kann man SnS durch Sb_2S_3 ersetzen. PbS bewirkt mit den Dämpfen von $CdCl_2$ und $ZnCl_2$ eine doppelte Umsetzung, die Anwendung von PbS ist aber nicht empfehlenswert, da das Produkt keine guten Eigenschaften hat. *B.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur direkten Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit. [D. R.-P. Nr. 137494][3]). — Man behandelt bei mäßiger Wärme Sulfite in Ggw. einer solchen Menge Wasser, daß das Gemenge weniger als 20 Proz. an SO_2 enthält, mit Zinkstaub unter Zugabe von nicht mehr verdünnter Säure, als notwendig ist, um das Alkali des Sulfits zu binden, so daß sich das schwer lösliche Zinkhydrosulfit möglichst vollständig abscheidet. Die schädliche Mutterlauge wird von dem entstandenen Zinkhydrosulfit isoliert. *Op.*

A. de Schulten. Künstliche Darstellung von Köttigit und Adamin [4]). — Sowohl Köttigit, $Zn_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, als Adamin, $4ZnO.As_2O_5.H_2O$, konnten künstlich erhalten werden. *Hz.*

H. Euler. Über komplexe Zinkverbindungen. — Vgl. diesen JB., S. 246. *Bdl.*

G. Bodländer. Über komplexe Zinkverbindungen. — Vgl. diesen JB., S. 247. *Bdl.*

W. Bonsdorff. Über Zinkammoniakverbindungen. — Vgl. diesen JB., S. 252. *Bdl.*

---

[1]) Patentbl. 24, 1672. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 29, 454—455; Compt. rend. 136, 892—893. — [3]) Patentbl. 24, 24. — [4]) Bull. soc. franç. Mineral. 26, 91—94; Ref. Chem. Centr. 74, 803.

W. J. Sharwood. Untersuchungen der Doppelcyanide des Zinks mit Kalium und mit Natrium [1]). — Es sollten die Formeln der komplexen Zinkcyanide ermittelt und die Frage erörtert werden, ob auf Zusatz von Ätzalkali zu einer Lsg. von Kaliumzinkcyanid sich freies Cyankalium und Ätzkalizinkat bildet. Letzteres schien möglich, weil das Lösungsvermögen einer Lsg. von Kaliumzinkcyanid für Gold auf Zusatz von Ätzkali wesentlich erhöht wird. Einen Beweis hierfür hat Vf. nicht bringen können. Es ergibt sich vielmehr eine große Beständigkeit der Verb. $K_2Zn(CN)_4$; diese läßt sich durch eine Alkalilsg. nicht zersetzen und sie bildet sich bei Eindampfung einer Lsg. von Kaliumzinkat, die mit Cyankalium versetzt ist. Mittel, den Zustand der Verbb. in der Lsg. exakt festzustellen, hat der Vf. nicht benutzt. Behandelt man festes Zinkcyanid mit Kalilauge, so löst sich zunächst auf 1 Mol. KOH 1 Mol. $Zn(CN)_2$. Nach kurzer Zeit scheidet sich aber etwa die Hälfte des gelösten Zinks als Hydroxyd wieder ab. Vf. drückt das schließliche Gleichgewicht durch die Formel aus $2KOH + 2Zn(CN)_2 = K_2Zn(CN)_4 + Zn(OH)_2$. Vom Kaliumzinkcyanid konnten nur Kristalle der Formel $K_2Zn(CN)_4$ erhalten werden. Aus einer mit Zinkcyanid gesättigten Lsg. von Cyannatrium erhält man beim Eindampfen Kristalle, die angenähert der Formel $NaZn(CN)_3$ entsprechen, welche Kristalle auch schon Rammelsberg dargestellt hat. Die Kristalle sind schwer zu reinigen; sie zersetzen sich bei Behandlung mit W. unter Abscheidung von basischem Zinkcyanid. Die Mutterlauge der Kristalle enthält Zn und CN im Verhältnis 1:4, so daß das Salz $NaZn(CN)_3$ in der Lsg. nicht zu existieren scheint. *Bdl.*

W. Jaeger. Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn H. C. Bijl über Cadmiumamalgame [2]). — Da das 14,3%ige Amalgam bei 0° Umwandlungen zeigte, welche die Unbrauchbarkeit desselben zu Normalelementen zufolge haben sollte, sind von Vf. an Stelle derselben solche mit 12 und 13 Proz. Cd. eingehend geprüft und für gut befunden worden. Um eine Unsicherheit, die durch die Arbeit von Bijl bezüglich der Verwendbarkeit des Cadmiumamalgams zu Westonelementen Platz gegriffen hat, endgültig zu beseitigen, betont Vf. nochmals ausdrücklich, daß die mit Amalgamen von 12 und 13 Proz. Cd zusammengesetzten Westonelemente beim Abkühlen keinerlei Unregelmäßigkeiten zeigen und sich als einwandfreie Normalelemente vollkommen bewährt haben. *B.*

Fonzes-Diacon und Carquet. Volumetrische Bestimmung der Nitroprusside und der löslichen Cadmiumsalze [3]). — Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Cadmiumnitroprussids in W. beim Versetzen einer bestimmten Lsg. von $Cd(NO_3)_2$ mit dem Nitroprussidsalz nach der Gleichung: $2Fe(CN)_5NONa_2 + (NO_3)_2Cd = Fe(CN)_5NOCd + 2NO_3Na$. Den Überschuß der $Cd(NO_3)_2$-Lsg. titriert man mit einer gemessenen Na_2S-Lsg. zurück, indem man als Indikator einige Tropfen der Nitroprussidlsg. benutzt. Das Nitroprussidcadmium löst man in wenig NH_3-haltigem W. und titriert wieder mit einer bestimmten Na_2S-Lsg. bis zur Violettfärbung. Sind Cyanide und Ferro- oder Ferricyanide in der Lsg. vorhanden, so müssen diese aus der kochenden Lsg.

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 570—596. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 632—633. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 29, 636—638.

durch CO_2 resp. $ZnSO_4$ entfernt werden. In der filtrierten Lsg. kann dann die Nitroprussidverbindung wie oben bestimmt werden. In gleicher Weise ist die Methode zur volumetrischen Bestimmung von l. Cd-Salzen zu gebrauchen. *B.*

P. Denso. Über die elektrolytische Trennung des Cadmiums vom Zink. — Vgl. diesen JB., S. 266. *Bdl.*

H. Euler. Über komplexe Cadmiumverbindungen. — Vgl. diesen JB., S. 247. *Bdl.*

W. Bonsdorff. Über Cadmiumammoniakverbindungen. — Vgl. diesen JB., S. 252. *Bdl.*

Joseph Maria Eder. Über Doppelsalze des Jod- und Bromcadmiums [1]). — Die vom Vf. zuerst im Jahre 1876 dargestellten Doppelsalze werden aufgezählt. Die analytische Bearbeitung ist nicht, wie Großmann [2]) angibt, von Wesselsky, sondern vom Vf. selbst ausgeführt worden. *B.*

W. R. Lang. Notiz über die Bildung von Di- und Hexamethylammoniumcadmiumchlorid [3]). — Trockenes $CdCl_2$ wurde in einer Hartglasröhre mit trockenem Methylamin bei der Temperatur von festem CO_2 (— 80° C) zusammengebracht. Bei dieser Temperatur fand keine Einw. der beiden Substanzen statt. Wurde das Rohr zugeschmolzen und auf gewöhnliche Temperatur sich erwärmen gelassen, so trat eine heftige Rk. ein. Bei einem anderen Versuch trat bei — 11° sofort Vereinigung der beiden Komponenten ein. Die Analyse des pulverigen Produktes des ersten Versuches sprach für die Hexaammoniumverb. Crofts [4]), die später von Lang und Rigaut beschrieben wurde. Die Analyse des Produktes des zweiten Versuches führte zu der Formel $CdCl_2 . 2\,CH_3NH_2$. *B.*

Ph. Barbier. Diaminoäthenverbindungen des Cadmiums [5]). — Fügt man zu einer wässerigen Lsg. mäßiger Konz. von CdJ_2 tropfenweise eine konz. Lsg. von Diaminoäthenhydrat, $C_2H_4(NH_2)_2\,H_2O$, so scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der sich im Überschuß des Hydrats vollständig wieder löst. Läßt man die filtrierte Lsg. längere Zeit stehen, so scheiden sich durchscheinende prismatische Nadeln aus von der Formel CdJ_2, $4\,C_2H_4(NH_2)_2$, die nur so lange beständig sind, als sie sich in der Mutterlauge befinden, durch W. aber zu einem in kaltem W. wenig l. Kristallpulver zerfallen. Aus der Lsg. scheiden sich harte, glänzende, oktaëdrische Kristalle ab von der Formel $2\,CdJ_2$, $4\,C_2H_4(NH_2)_2$, das Tetraaminoäthencadmiumjodid. Dieses Jodid wird durch heißes W. unter Abgabe von Diaminoäthen und Bildung zweier neuer Jodüre zersetzt, die aus den Mutterlaugen des ersteren Jodids in weißen, klaren Nadeln von der Formel $2\,CdJ_2$, $3\,C_2H_4(NH_2)_2$, Triaminoäthendicadmiumjodid, und weißen, opaken, tetraëdrischen Kristallen von derselben Zus. wie die Tetraverb., aber anderer Kristallform und Löslichkeit ausfallen. Die beiden Verbb. sind isomer oder polymer, doch gelang es nicht, die Mol.Größe derselben zu bestimmen. Aus der

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 412—413. — [2]) Daselbst **33**, 151. — [3]) Chem. Soc. J. **83**, 724—725. — [4]) Phil. Mag. **21**, 355. — [5]) Compt. rend. **136**, 688—689.

Bildungsweise hält Vf. die Formel CdJ_2, $2\,C_2H_4(NH_2)_2$, Diaminoäthencadmiumjodid, für die wahrscheinlichste. *B.*

Carl Renz. Über Indiumoxyd [1]). — Vf. hat das Indiumoxyd auf seine Kristallisationsfähigkeit, Schmelzbarkeit und Polymerisationsfähigkeit untersucht. In_2O_3 stellt nach den bisherigen Literaturangaben [2]) ein gelbes, unschmelzbares, nicht flüchtiges, amorphes Pulver dar, das ll. in warmen verd. Säuren, und dessen Hydroxyd in NH_3 und NH_4Cl vollständig unl. ist. Da In_2O_3 bei Weißglut mit Silikaten leicht Verbb. eingeht, wurde zum Erhitzen ein Blech aus reinem Iridium benutzt. Bei stärkster Weißglut ging die gelbe Farbe in Grau über; die Substanz ging dann zum Teil in HCl-Lsg.; der weiße Rückstand war auch in heißer, konz. HCl, konz. H_2SO_4 und Königsw. unl. Durch NH_3 wird aus der verd. HCl-Lsg. Indiumhydroxyd ausgefällt, welches sich durch weiteren NH_3-Zusatz zum Teil wieder löst. Das in einem großen Überschuß von konz. NH_3 unl. Hydroxyd gibt beim Trocknen und Glühen gewöhnliches gelbes In_2O_3. Der in NH_3 l. Anteil kann durch Neutralisation mit HCl ausgefällt werden und gibt ein weißes Hydroxyd, das beim Glühen in grauweißes Oxyd übergeht. Aus der HCl-Lsg. dieses letzteren wird durch NH_3 eine Fällung erhalten, die im Überschusse nicht mehr vollständig l. ist. Es liegt demnach hier eine ähnliche Polymerisation vor, wie sie Herz [3]) bei den Hydroxyden von Zn, Al, Cr festgestellt hat. Es existieren nach obigem folgende vier Modifikationen des In_2O_3. 1. Gelbes In_2O_3, l. in Säuren, Hydroxyd, unl. in NH_3 und NH_4Cl, amorph. 2. Weißes In_2O_3, unl. in Säuren, amorph. 3. Weißes In_2O_3, l. in Säuren, Hydroxyd, l. in NH_3, durch Salmiak gefällt, amorph. 4. Kristallisiertes In_2O_3. Die spektralanalytische Untersuchung ergab bei allen vieren vollständige Übereinstimmung. Die zweite Modifikation wird auch durch längeres Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oder HNO_3 auf 200° unter Druck nicht verändert, ebensowenig durch schmelzendes $NaOH$ oder Na_2CO_3. In Stäbchenform der H-Knallgasflamme oder im hessischen Tiegel direkt der Flamme ausgesetzt, konnte die Masse nicht geschmolzen werden. Bei einem Versuch, der mit einer größeren Substanzmenge ausgeführt wurde, war die Oberfläche mit glänzenden Kriställchen besetzt, deren Menge aber zu einer weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Ein Glühversuch im elektrischen Ofen hatte kein anderes Ergebnis. *B.*

Carl Renz. Über Verbindungen von Indiumsalzen mit organischen Basen. — Vgl. diesen JB., S. 251. *Bdl.*

Blei.

Società di Monteponi. Verfahren zum Aufschließen von gemischten Sulfiderzen mit Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 137769] [4]). — Gemischte sulfidische Erze werden zwecks Trennung der entstehenden löslichen Sulfate von den unlöslichen mit Wasser behandelt und zwar werden nach vorliegender Erfindung anstatt der bis jetzt gebräuchlichen 4 Mol. in der Wärme nur 2 Mol. H_2SO_4 in der Kälte zugesetzt. Die besten Resultate werden erzielt, wenn konz. Säure von

[1]) Ber. **36**, 1847—1850. — [2]) J. pr. Chem. **94**, 7; **102**, 288. — [3]) Dingl. pol. J. **198**, 223. — [4]) Patentbl. **24**, 161.

66° verwendet wird, die auf die feingemahlenen Erze unter Wärmeentwickelung einwirkt. Der in den sulfatisierten Erzen zurückbleibende Schwefel läßt sich durch Destillation gewinnen oder durch Röstung in Ggw. von Luft zu Schwefeldioxyd verbrennen. Im ersten Falle wird ein wertvolles Nebenprodukt, Schwefelblüte, erhalten, während es im zweiten Falle ermöglicht wird, aus dem Schwefel soviel Schwefelsäure zu gewinnen, wie bei der Bildung der Metallsulfate gebunden worden ist. *Op.*

Pedro G. Salom. Elektrolytische Reduktion von Blei[1]). — Bei dem vom Vf. erfundenen und von der Elektrical Lead Reduction Company zu Niagara Falls ausgeführten Verfahren werden Sulfide des Pb verwandt, die als Kathoden in einen sauren Elektrolyten gebracht werden. Die an der Kathode zur Abscheidung gelangenden H-Ionen reduzieren das Erz, während H_2S entweicht. In 48 Zellen werden bei 130 Volt pro HP-Stunde 2 Pfund Pb abgeschieden. Man erhält es so in schwammiger Form und verwendet es für Glätte. Es werden so 92 bis 95 Proz. des PbS reduziert. Die entwickelten Gase werden nutzbar gemacht. *B.*

Stephen Tredinnick und Adolf Wetzstein. Verfahren der Bleiraffination mit Wasserdampf. [D. R.-P. Nr. 137159][2]). — Die Erfindung betrifft eine Ausführungsform zum Läutern und Entsilbern von Blei durch Einleiten von Dampf in das schmelzflüssige Metallbad. Der durch eine Prallplatte fein verteilte, von unten eintretende Dampf oxydiert bei seinem Aufsteigen durch das geschmolzene Blei alle Unreinigkeiten, die sich dann als Schaum auf der Oberfläche des Metalles sammeln und entfernt werden. Gleichzeitig erzeugt der Dampf ein heftiges Aufkochen des Bleies und bringt es zur Kristallisation. Ist diese genügend weit fortgeschritten, so wird die Dampfeinführung unterbrochen und der noch unkristallisiert übrig gebliebene flüssige Teil des Bleies, worin die größere Menge des Silbers nun konz. enthalten ist, abgelassen. Es gelingt so, durch wiederholte Teilkristallisation nach vorliegendem Verfahren ein silberfreies Handelsblei und ein silberreiches, für den Treibprozeß geeignetes Blei zu erhalten. *Op.*

O. Herting. Über den Einfluß einiger fremder Metalle bei der Verarbeitung des Weichbleies. Beitrag zur Kenntnis amerikanischer Weichbleisorten und zur Analyse des Bleies[3]). — Für die Bleiweißfabrikation sind nach Boeckmann die Grenzwerte für den Gehalt an fremden Metallen 0,003 Proz. Zn, 0,003 Proz. Fe, 0,005 Proz. Sb, 0,0006 bis 0,0008 Proz. Ag; ein Wismutgehalt sei für diese Fabrikation nicht schädlich, er begünstige die Oxydation des Weichbleies und liefere ein ausgezeichnetes Produkt von großer Weiße und Deckkraft. Vf. bemerkt dagegen, in amerikanischen Pb-Proben niemals 0,75 bis 1 Proz. Bi gefunden zu haben, und daß mit steigendem Bi-Gehalt die Oxydation verzögert wird. Nach den Erfahrungen Vfs. ist nicht Sb der schädliche Bestandteil, sondern durch Bi wird die Farbe der Mennige geschädigt und die Nitritfabrikation störend beeinflußt. Der Gehalt an Bi darf nicht über 0,02 Proz. betragen, wenn das Pb zur Fabrikation von

---

[1]) J. Frankl. Inst. 155, 107—108. — [2]) Patentbl. 24, 161. — [3]) Chemikerzeit. 27, 923—924.

Mennige verwendet werden soll. Es werden die Analysen einer Anzahl von amerikanischen Bleisorten angeführt, welche die Grenzwerte der für die einzelnen Fabrikationen zulässigen Verunreinigungen enthalten. Zur Analyse wendet Vf. 400 bis 500 g Pb an, die in HNO_3 gelöst werden, wobei im Gegensatz zu F. Krig und Hampe niemals Pb-Antimoniat, dagegen bei höherem Sb-Gehalt antimonsaures Antimonoxyd, l. in HCl und Weinsäure, gefunden wurde. Nach der Trennung der Cu-Gruppe von der des As wird aus ersterer Pb durch H_2SO_4 abgeschieden, im Filtrat durch überschüssiges NH_3 Bi gefällt, aus dem Filtrat von diesem wird Ag durch HCl gefällt und die nunmehr erhaltenen Sulfide von Cu und Cd durch H_2SO_4 (1 + 5) getrennt. Die Methode von Liebschütz[1]) zur Bestimmung von As, Sb, Sn und Bi im Weichblei ist nach Vf. nicht einwandfrei, da 100 g für die Analyse zu wenig sind, die Trennung von As und Sb durch Ammoncarbonat und Titration beider durch J für As zu hohe, für Sb zu niedrige Zahlen liefere und die Fällung von Bi durch Fe in Drahtform vollständig ungenaue Resultate ergebe. *B.*

Friedrich Rathgen. Konservierung von Bleimedaillen[2]). — Ceresole empfiehlt zur Konservierung von Blei Behandlung mit 10 Proz. Essigsäure, darauf mit NH_3, 4 bis 5 Min. langem Liegen in A., Erwärmen und Überziehen mit einer dünnen Wachsschicht. Vf. wandte zu demselben Zwecke das Kreftingsche Reduktionsverfahren an und erhielt mit Zn-Staub und NaOH die besten Resultate. Nach der Reduktion und Reinigung wird längere Zeit mit warmem, luftfreiem, destilliertem W. gewaschen, dann das noch nasse Pb in ein hohes Gefäß mit auf 110 bis 120° erhitztem Paraffin gelegt, darin auf 70° erkalten lassen und das paraffinierte Blei in ein Leinen- oder Baumwolltuch geschlagen, welches das überschüssige Paraffin ansaugt. Die Medaille kann ohne weiteres in der Sammlung aufgehoben werden, es empfiehlt sich aber, dieselbe nur mit Handschuhen anzufassen. Was die Zersetzung nicht konservierter Pb-Medaillen anbetrifft, so besteht deren Oberfläche aus (basischem?) $PbCO_3$. Auch finden sich darin organische Säuren, die wahrscheinlich aus dem Schweiß der sie berührenden Hände stammen. Die Aufbewahrung von guten Medaillen zwischen zwei zu verkittenden Glasschalen mit flachen Böden, um sie vor der Ansteckung durch in Zersetzung begriffene zu schützen, ist sehr zu empfehlen. *B.*

Fr. Wiedmann. Über bleihaltige Gebrauchsgegenstände[3]). — Durch reichsgesetzliche Verordnungen ist die Verwendung bleihaltiger Farben zur Herstellung, Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie zu kosmetischen Zwecken verboten; chromsaures Blei als Öl- oder Lackfarbe bei Spielwaren gestattet, sofern eine Loslösung oder Verstäubung des Farbstoffes ausgeschlossen ist. Es besteht keine reichsgesetzliche Verordnung für die Verwendung von Pb-Farben zu Schreibmaterialien. So finden sich mit gelber, Pb-haltiger Farbe gestrichene Bleistifte und zwar besonders die mit dem Namen Kohinoor im Handel; andere haben weniger diesen Anstrich. Werden nun solche Utensilien, wie es oft geschieht, in den Mund genommen

---

[1]) Eng. and Min. J. 72, 168. — [2]) Chemikerzeit. 27, 825. — [3]) Daselbst, S. 299—300.

und zerkaut, so gelangt leicht die Pb-haltige Farbe in den Organismus und die Bedingungen für eine chronische Pb-Vergiftung sind gegeben. So untersuchte Vf. die Anstriche vier verschiedener Bleistiftsorten und fand an den einzelnen 0,2075 bis 0,2587 g Pb. Lehmann[1]) fand an Federhaltern 0,015 g Pb. Bei den Objekten des Vfs. ist die Gefahr einer Vergiftung viel größer, da die Gebrauchsdauer derselben geringer ist als der Federhalter. Vf. warnt daher vor der Unsitte, derartige Bleistifte in den Mund zu nehmen und wünscht dieselben von dem Schulgebrauche ausgeschlossen zu sehen. *B.*

Irving C. Bull. Die Bestimmung des Bleies in Erzen[2]). — Vf. hat eine Anzahl gravimetrischer, volumetrischer und elektrolytischer Methoden auf die Schnelligkeit ihrer Ausführung und die Genauigkeit hin untersucht und die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sowie Abweichungen von der Theorie in Prozent Pb in einer Anzahl von Einzeltabellen für jede einzelne Methode und einer Vergleichstabelle für sämtliche Methoden zusammengestellt. Aus denselben geht hervor, daß von den angeführten Methoden der Bestimmung des Pb als $PbSO_4$ oder Chromat gravimetrisch, als PbO_2 elektrolytisch, titrimetrisch nach Alexanders Ammoniummolybdatmethode oder König, nach der Oxalat- oder Permanganatmethode, der Bichromatmethode, der Ferrocyanidmethode, auf trockenem Wege bei den meisten Erzen die Pb-Bestimmung bis 2 Proz. zu niedrige Werte gibt. Die Bichromatmethode gibt die ungenauesten Resultate, abgesehen davon, daß dieselbe durch das Auswaschen vorhandener schwerlöslicher Chromate sehr zeitraubend wird. Die Methode nach König ist die einzige, wo ein innerer Indikator von Nutzen ist, sie ist auch schnell auszuführen, verlangt aber genaue Beachtung der Verunreinigungen, da sonst leicht falsche Resultate erhalten werden. Die Ferrocyanid- und die Methode nach Alexander geben selbst bei Gegenwart von größeren Mengen von Verunreinigungen noch gute Resultate. Beide gebrauchen zu ihrer Ausführung etwa eine Stunde Zeit. Am besten von den bekannten Pb-Bestimmungsmethoden ist die der Ferrocyanidtitration, welche sowohl in bezug auf die Schnelligkeit ihrer Ausführung, als auch die Genauigkeit allen anderen vorzuziehen ist. *B.*

A. F. Linn. Trennung des Bleies von Mangan durch Elektrolyse[3]). — Die von Neumann beschriebene Methode der Trennung von Blei und Mangan auf elektrolytischem Wege bei Ggw. von HNO_3 ist nach Vf. nicht absolut genau; wohl aber gelang es, Pb aus seiner Phosphatlsg. bei Ggw. eines Überschusses von H_3PO_4 vollständig abzuscheiden. In einer gleichen Lsg. eines Mangansalzes wird selbst durch stundenlange Einw. des Stromes kein Mn abgeschieden. Diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Metalle gegenüber der Stromwirkung ermöglicht eine Trennung, die in der Weise durchgeführt wird, daß eine bestimmte Menge der Metalle in HNO_3-Lsg. mit Na_2HPO_4 in kleinem Überschuß ausgefällt, der Niederschlag in reiner H_3PO_4 vom spez. Gew. 1,7 gelöst und der Einw. des elektrischen Stromes ausgesetzt wird. Der Pb-Niederschlag wird mit kaltem, ausgekochtem, dest. W.,

[1]) Arch. Hyg. 16, 315. — [2]) Chem. News 87, 40, 52, 66. — [3]) Amer. Chem. J. 29, 82—84.

darauf mit A. und Ä. gewaschen und bei 100 bis 110° getrocknet. Die Menge Pb und Mn soll < 0,1, die Stromstärke 0,03 bis 0,05 Amp. sein. Die Ausscheidung ist in 16 bis 17 Stdn. beendigt. Erwärmen verzögert die Abscheidung des Pb. *B.*

D. Coda. Prüfung von Bleierzen auf Wismut[1]). — Man schmilzt mit dem nötigen Zuschlage 20 g oder mehr des Erzes im Fe-Tiegel, löst dann den Pb-Regulus, der das Bi enthält, in HNO_3, fällt Pb als $PbSO_4$ und übersättigt das Filtrat mit NH_3. Der aus Bi- und Pb-Oxydhydrat bestehende Niederschlag wird in HCl gelöst und mit H_2O die Lsg. verdünnt. Trübung oder weißer Niederschlag spricht für Bi. Man kann auch Bi erkennen, wenn die Coupelle, auf der man das Pb abtreibt, an der Stelle, wo das Ag lag, nach dem Erkalten einen runden, braunen, von hellgelben, schwärzlich grünen und wieder gelblichen Kreisen umgebenen Fleck enthält. *Tr.*

Sigmund Burman. Neue Analyse von Blei-Zinn-Antimon-Legierungen[2]). — 0,5 g Legierungsspäne übergießt man in einem kleinen Becherglase mit soviel HCl, daß die Probe bedeckt wird, setzt 2 bis 3 g Weinsäure zu und soviel Brom, daß die Auflösung beginnt, erwärmt auf 30 bis 50° C. Nach vollständigem Lösen wird das überschüssige Brom durch einige Tropfen HCl oder HNO_3 entfernt, das Pb als Chlorid durch die zehnfache Menge absoluten A. gefällt. Die zurückbleibende Lsg. wird durch Kochen von A. befreit, mit NH_3 neutralisiert, 10 bis 15 g Natriumsulfid zugesetzt, auf 700 bis 800 ccm verd., 1 ccm HCl zugesetzt und gekocht, wobei Schwefelantimon ausfällt. Im Filtrat können noch etwa vorhandene, geringe Mengen von Sb mit H_2S ausgefällt werden, ohne daß hierbei Sn mitfällt, da dieses erst nach mehrere Minuten andauerndem Einleiten von H_2S ausfällt. Der Sb-Niederschlag wird auf tariertem Filter gewogen, ein aliquoter Teil im Rose-Tiegel im CO_2-Strome bis zum konst. Gew. geglüht und als Sb_2S_3 gewogen. Im Filtrate des Sb werden Sn und As nach dem Ansäuern mit H_2S als Sulfid gefällt. Durch Kochen mit saurem Kaliumsulfid wird Arsensulfid gelöst und das Sn-Sulfid filtriert. Der Niederschlag wird in einem Porzellantiegel vorsichtig geglüht, am Schlusse etwas Ammoncarbonat zugesetzt und das reine SnO_2 gewogen. *Dz.*

Frank Clowes. Die Einwirkung von destilliertem Wasser auf Blei[3]). — Vf. glaubt, daß die Einw. von destilliertem W. auf Blei auf die Ggw. ganz geringer Mengen O in demselben, die selbst bei vorsichtigstem Destillieren nicht ausgeschlossen werden könnten, zurückzuführen, das Hydroxyd desselben in H_2O löslich sei, die Oxyde von Fe, Sn, Ni und Cu dagegen nicht. Es scheint Vf. möglich, eine Legierung von Pb und Sn herzustellen, welche gegen H_2O ein anderes Verhalten zeigt wie reines Pb. W., welches kieselsauren Kalk enthält, wirkt weniger auf Pb ein. *B.*

Wilhelm Hartmann. Verfahren zur Herstellung von Bleihydroxyd und schwer löslichen Bleisalzen auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 139068][4]). — Zur Herstellung von Bleihydroxyd auf elektrolytischem

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 62, 81—82; Ref. Chem. Centr. 74, I, 936. — [2]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 51, 417—418. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 606—607. — [4]) Patentbl. 24, 362.

Wege aus metallischen Bleianoden verwendet man, um die kathodische Abscheidung von schwammigem Metall und die dadurch hervorgerufene Verunreinigung des gebildeten Hydroxyds durch Metallschwamm zu vermeiden, eine Kathode aus einem Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd. Letztere Elektrode stellt man dar, indem man eine Paste aus pulverisiertem Kupferoxyd mit einem Bindemittel auf ein Kupferdrahtnetz aufträgt. Will man Bleiweiß herstellen, so muß in das Bad die berechnete Menge Kohlensäure eingetragen werden. Als Elektrolyten verwendet man vorteilhaft essigsaures Natron in ungefähr 5 %iger Lsg. Die Stromdichte beträgt 0,5 Amp. auf 1 qdcm Anodenfläche. *Op.*

Georg Kaßner. Über die Bildung von Mennige durch Licht und Luft. Beitrag zur chemischen Wirkung des Lichtes[1]). — Vf. hatte gelbes Bleioxyd in Gestalt von Massicot in einem verschlossenen Kölbchen 8 Jahre lang unter häufigem Umschütteln und Lüften der Einw. des Sonnenlichtes ausgesetzt und im Laufe dieser Zeit daraus ein lebhaft ziegelrotes Pulver erhalten. Eine zweite Probe wurde bei 200° getrocknet und in einer Röhre eingeschmolzen dem Lichte ausgesetzt, wobei eine Farbenveränderung nicht eintrat. Das rote Prod. hatte weder H_2O noch CO_2 in nennenswerten Mengen aufgenommen. Die Analyse des Prod. sprach für eine Substanz, die zwischen Pb_5O_6 und Pb_6O_7 steht und als eine basische Verb. des Bleiorthoplumbates mit Bleioxyd anzusprechen ist. Die Untersuchung des eingeschmolzenen Präparates ergab, daß unter dem Einfluß des Lichtes fast 50 Proz. des in der Luft vorhandenen O zur Oxydation von Bleioxyd verbraucht worden sind. Vf. gelangt auf Grund seiner Versuche zu dem Schluß, daß es nur der durch Belichtung entstandene atomistische oder aktive Sauerstoff ist, der die höhere Oxydation des Bleioxyds bewirkt, daß die erste und oft alleinige Wirkung der Sonnenstrahlen eine ionisierende aufspaltende ist und die reaktionsfähigeren Spaltungsprodukte, die Oxydationswirkungen, Anlagerung von Hydroxylgruppen u. s. w. zeitigen, wodurch die Wirkung des Sonnenlichtes ein Analogen bilden würde zu den Erscheinungen der Elektrolyse. Die Oxydation des Bleioxyds unter dem Einfluß des Sonnenlichtes ist demnach auf eine Anlagerung freier Atome O zurückzuführen und ist nach Vf. wahrscheinlich eine Folge der Ionisation des Luftsauerstoffs durch das Licht. *B.*

K. Elbs und F. W. Rixon. Über die kathodische Abscheidung von Blei[2]). — Bei der Elektrolyse von phosphoriger Säure zwischen blanken Pb-Elektroden geht bei geringer Stromdichte die Anode in Lsg., während sich an der Kathode blätterige Kristalle von Pb abscheiden. Bei etwas gesteigerter Stromdichte und einer Polarisationsspannung von 1,9 Volt scheidet sich an der Kathode schwammiges Pb ab. Zugleich läßt sich durch die Wirkung auf KJ in der Lsg. Plumbisalz nachweisen. In verd. Essigsäure scheidet sich blätteriges Pb ab, in der Lsg. ist kein Plumbisalz. Unterphosphorige Säure liefert schwammförmiges Pb. Im allgemeinen liefert ein Elektrolyt, der kristallinisches Pb liefert, von dem Augenblick an schwammiges, wo er Plumbisalz enthält. Die Abscheidung von schwammförmigem Pb auf Akkumulatorplatten beruht ebenfalls auf der Gegenwart von Pb-Disulfat. Der Nachweis gelingt

---

[1]) Arch. Pharm. 241, 696—708. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 267—268.

leicht durch Jodkaliumstärkekleister colorimetrisch. Es fanden sich in einer Zelle gegen Ende der Ladung 0,14 g, während der Entladung 0,07 g, im Ruhezustande 0,17 g $Pb(SO_4)_2$ pro Centner Akkumulatorensäure. Der durch $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4$ ausgedrückte Gleichgewichtszustand ist überall erreicht. Die geringe Menge von $Pb(SO_4)_2$ erklärt sich durch die Einw. von PbO_2 und Pb, mit denen es in steter Berührung ist. Der Gehalt an $Pb(SO_4)_2$ erklärt zugleich die merkliche Selbstentladung und die Beschleunigung derselben durch Flüssigkeitsströmungen, welche die Bildung von $Pb(SO_4)_2$ begünstigen. *B.*

K. Elbs u. R. Nübling. Beiträge zur Kenntnis einiger Plumbisalze[1]). — Plumbichlorid wurde dargestellt durch Elektrolyse von HCl von 1,18 spez. Gew. unter Anwendung einer Pb-Anode und C-Kathode bei einer mittleren Anodenstromdichte von 0,6 bis 0,8 Amp./qdcm und Kathodenstromdichte von 4 Amp./qdcm und einer Temperatur unter 10° C. Die Stromausbeute betrug so 70 bis 80 Proz. Aus der Lsg. wurden Ammoniumplumbichlorid, Pyridinplumbichlorid und Chinolinplumbichlorid durch Zusatz der betreffenden HCl-Salze dargestellt. Dieselben sind in W. w. l. mit gelber Farbe und zersetzen sich in der Wärme schnell, in der Kälte langsamer; ebenso durch großen Übersch. von W. verd. Alkalilsgg. in PbO_2. Durch Alkalichloridlsgg. oder Säuren wird $PbCl_4$ zurückgebildet. Unter denselben Bedingungen ließen sich $PbBr_4$ und PbJ_4 nicht erhalten. Das Chinolinplumbidibromid von Classen und Zahorski[2]) ist nach Vf. wahrscheinlich das Dibromadditionsprod. des Doppelsalzes aus HBr-Chinolin und $PbCl_2$. Das $(C_5H_5NH)_2PbJ_6$ und $(C_9H_7NH)_2PbJ_6$ sind wahrscheinlich gerade so aufgebaut. In einer 130 %igen reinen Chromsäurelsg. erhielt man an Pb-Anoden eine schwarzrote Fl., die leicht O entwickelte und einen rotbraunen Niederschlag abschied, dessen Analyse auf Bleipyrochromat stimmte. Bei der Elektrolyse von H_3PO_4 von 1,75 spez. Gew. und Anodenstromdichte von etwa 1 Amp. erhält man saures Plumbiphosphat als beständigen, kräftige Oxydationswirkung zeigenden Körper. In Kieselfluorwasserstoffsäure löst sich Pb bei der Elektrolyse auf, ohne daß sich eine Pb-Verbindung mit vierwertigem Pb bildet. Man erhielt nur $PbSiF_6 + 4H_2O$ und $PbSiF_6 + 2H_2O$. *B.*

A. Seyewetz und P. Trawitz. Über eine neue Darstellungsmethode des ammoniakalischen Bleitetrachlorids[3]). — Das von Friedrich[4]) angegebene Verfahren zur Darstellung von $PbCl_4, 2(NH_4Cl)$, welches nur eine Ausbeute von 63 Proz. liefert, ist von Vff. dadurch verbessert worden, daß sie das Chlor durch Ammonpersulfat und HCl ersetzt haben, wodurch sie gleichfalls den späteren Zusatz von NH_4Cl ersparten. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $S_2O_8(NH_4)_2 + 4HCl + PbCl_2 = PbCl_4\ 2(NH_4Cl) + 2SO_4H_2$. Man verteilt $PbCl_2$ in der 4 fachen, aus der Gleichung berechneten Menge HCl und fügt nach und nach Ammonpersulfat in der theoretischen Menge hinzu, ohne die Temperatur über 30° steigen zu lassen. Die Rk. ist beendet, wenn eine Probe des Prod. in W. vollständig l. ist. Vff. haben nach dieser Methode

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 776—782. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 100. — [3]) Compt. rend. **136**, 686—687. — [4]) Monatsh. Chem. **14**, 505.

fast die theoretische Ausbeute erzielt und 125 g $PbCl_2$ durch 510 ccm HCl und 130 g Persulfat in $PbCl_4\,2(NH_4Cl)$ in 2 Stdn. übergeführt. An Stelle von $PbCl_2$ kann man ebensogut $PbSO_4$ verwenden; die Rk. verläuft dann gemäß der Gleichung: $SO_4Pb + 6HCl + S_2O_8\,2(NH_4) = PbCl_4\,2(NH_4Cl) + 3SO_4H_2$ und auch hier in theoretischer Ausbeute. *B.*

Albert Colson. Über neue Bleiderivate[1]). — Darstellung; thermochemische Untersuchung. Wie sich das gewöhnliche Bleiacetat unter dem Einfluß von trockenem Cl in Tetraacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_4$, so verwandelt sich auch Bleipropionat in das Tetrapropionat. Die Butyrate dagegen zeigen ein verschiedenes Verhalten. Mennige lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in Isobuttersäure, aber es gelingt nicht auf Grund der verschiedenen Löslichkeit das Gemisch von Diisobutyrat und Tetraisobutyrat, die gleichzeitig entstehen, zu trennen. Wenn man das abgekühlte Gemisch beider mit trockenem Cl behandelt, so erhält man bei der Vakuum-Konz. der Lsg. oktaëdrische Kristalle von der Formel $Pb(C^4H_7O^2)^4$, Smp. 109°. Bei Anwendung von n-Buttersäure bildet sich nur wenig Tetrabutyrat, dagegen viel basisches PbO, welches schwer zu entfernen ist. Wenn man das Tetraacetat mit der 10fachen Menge reiner Buttersäure im Vakuum auf dem Wasserbade behandelt, so erhält man neben Essigsäure eine nicht kristallisierbare Masse von Tetrabutyrat. Auf analoge Weise erhält man das Tetrastearat als weiße, kristallinische Masse vom Smp. 102 bis 103° und das Tetrapalmitat, $Pb(C_{16}H_{31}O_2)_4$, vom Smp. 88 bis 91°. Diese Pb-Verbb. zersetzen sich mit W. unter Wärmeaufnahme. $Pb(C_2H_3O_2)_4$ fest $+ H_2O = PbO_2\,nH_2O + 4C_2H_4O_2 -$ 2,75 cal. $Pb(C_3H_5O_2)_4 + 4H_2O = PbO_2\,nH_2O + 4C_3H_6O_2 -$ 4,9 Cal. Es scheint, als wenn diese Verb. sich zuerst in W. unter starker Wärmeabsorption lösen und dann unter Wärmeentw. zersetzen. *B.*

P. Ferchland. Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung. [D. R.-P. Nr. 140317][2]). — Als Elektrolyt dient eine mindestens 25 %ige Bleinitratlsg. Als Anoden dienen starke Eisendratnetze, als Kathoden mit Bleirohr überzogene Eisenstäbe. Während mechanisch bewegte Abstreicher für eine kontinuierliche Entfernung der an den Kathoden sich abscheidenden Bleikristalle sorgen, führt eine Schnecke kontinuierlich Bleioxyd, Bleihydroxyd, Bleicarbonat, basisches Bleicarbonat zu, um die am positiven Pol entstehende Salpetersäure zu neutralisieren. Unter diesen Umständen schlägt sich das Superoxyd als festhaftender, dichter Überzug nieder. Das Superoxyd wird, sobald es die gewünschte Dicke erhalten hat, durch Erhitzen der Anoden auf 150 bis 200° oder mechanisch zum Abspringen gebracht. Das am negativen Pol ausgeschiedene fein verteilte Blei wird entweder durch Erhitzen bei Luftzutritt in Oxyd verwandelt und wieder in den Prozeß zurückgeführt oder regulinisch zusammengeschmolzen. *Op.*

Georg Kaßner. Über ein gemischtes Kalk-Blei-Orthoplumbat[3]). — Das Bestreben des Vfs., durch Glühen von CaO und PbO an der

[1]) Compt. rend. **136**, 1664—1666. — [2]) Patentbl. **24**, 629. — [3]) Arch. Pharm. **241**, 143—148.

Luft bei einer Temperatur, die unter der Zersetzungstemperatur des Stoffes liegt, Metaplumbat zu erzeugen, war ohne Erfolg, da bei den diesbezüglichen Versuchen bei 450 bis 480° als Hauptprodukt nur ein Kalkbleiorthoplumbat, $PbCaPbO_4$, mit dem übersch. CaO gemischt erhalten wurde als ein lockeres, in W. unl. Pulver von ziegelroter Farbe, welches mit HCl Cl entwickelt und durch HNO_3, $C_2H_4O_2$ und anderen Säuren unter Abscheidung von PbO_2 zersetzt wird. Oberhalb 550° tritt teilweise Zersetzung ein gemäß der Gleichung: $2\,CaPbPbO_4 = Ca_2PbO_4 + 3\,PbO + O$. *B.*

G. Kaßner. Über phosphorfreie, überall fangende Zündhölzer [1]). — Vf. setzt auseinander, daß das Bedürfnis nach einem überall entzündbaren Streichholze vorhanden ist, und daß die sogen. „Schweden" dem schlichten Manne keinen vollen Ersatz bieten können. Das seiner Zeit nun als Ersatz vom Vf. für PbO_2 vorgeschlagene *Calciumplumbat*, Ca_2PbO_4, hat unterdessen bei der vom Deutschen Reiche angekauften sogen. Triumphmasse des Fabrikanten G. Schwiening, Kassel, als integrierender Bestandteil Verwendung gefunden. Vf. bespricht nun die Vorteile dieser mit der Triumphmasse bereiteten Zündhölzer und zieht einen Vergleich mit solchen Zündhölzern, bei denen Phosphorsesquisulfid, P_4S_3, zur Verwendung gekommen ist. Dieser P_4S_3 könne jedoch infolge seiner Zersetzlichkeit an der Luft unter Entw. phosphorhaltiger, flüchtiger Körper nicht als ein in jeder Hinsicht genügender Ersatz angesehen werden. Aus diesem Grunde sei daher das Gemisch von rotem P und Calciumplumbat vorzuziehen. Letzterer Bestandteil wirkt bremsend auf die zu rasche Entflammung, ohne aber für die Wärmeentw. hindernd zu sein. *Tr.*

D. M. Lichty. Über die Löslichkeit der Chloride, Bromide und Jodide von Blei in Wasser bei Temperaturen von 0° aufwärts [2]). — Vf. hat, da die Angaben über die Löslichkeit der Halogenbleisalze bei den verschiedenen Autoren stark variieren, von neuem die Löslichkeit der drei Bleisalze bei verschiedenen Temperaturen von 0° aufwärts einer Nachprüfung unterzogen. Die Resultate sind in mehreren Tabellen zusammengestellt und durch eine Kurve veranschaulicht. Aus denselben geht hervor, daß bei niederen Temperaturen die mol. Löslichkeit des Bromids geringer ist als die des Chlorids, mit steigender Temperatur erstere schneller steigt als letztere, zwischen 80 und 95° die Löslichkeiten beider gleich sind. Die Löslichkeit des Jodids ist bedeutend geringer als jede der beiden anderen und erreicht bei 100° C nicht einmal den Wert des Bromids bei 0°. Dem absoluten Gew. nach wird bei 0° $1\frac{1}{2}$ mal so viel Chlorid gelöst als Bromid; bei 35° werden praktisch die gleichen Mengen beider Salze gelöst und bei 95° wird etwa $\frac{3}{4}$ so viel Chlorid gelöst wie Bromid. *B.*

A. Appelberg. Die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte und Stromausbeute [3]). — Die Untersuchung ist eine Fortsetzung der Arbeiten von Auerbach [4]) und Helfenstein [5]). Bei der Elektrolyse von geschmolzenem

[1]) Apoth.-Zeitg. **18**, 477—479. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 469—474. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 36—75. — [4]) Daselbst **28**, 1. — [5]) Daselbst **23**, 255.

$PbCl_2$ bilden sich schwarze, von der Kathode ausgehende Metallnebel, die, wenn sie zur Anode gelangen, durch das Cl_2 wieder verbrannt werden. Deshalb erhält man keine quantitative, dem Faradayschen Gesetz entsprechende Ausbeute. Diese Nebelbildung und daher auch die Stromausbeute muß nun von der Stromdichte abhängig sein. Die Abhängigkeit zeigt sich stark bei niederen, weniger bei hohen Stromdichten und ist positiv, mit sinkender Stromdichte sinkt auch die Ausbeute. Man kann eine Stromstärke und dazu gehörige Spannung (0,6 Volt) finden, bei der kein Blei mehr abgeschieden wird. Die Chlorausbeute ist bei höheren Stromdichten der Pb-Ausbeute gleich, bei geringeren sind sie verschieden (wahrscheinlich Versuchsfehler). Bei der eutektischen Mischuug von $PbCl_2$ und KCl findet keine Nebelbildung statt, die Abscheidung gehorcht bei höheren Stromdichten dem Faradayschen Gesetz. Ähnlich verhält sich die eutektische Mischung von $PbCl_2$ und NaCl. Zusatz von Fe verringert die Stromausbeute und zwar um so stärker, je stärker der Fe-Gehalt. Lorenz hat die Ausbeutekurven berechnet und gefunden, daß der Unterschied gegen die theoretische Ausbeute ungefähr der Quadratwurzel aus der Stromstärke umgekehrt proportional ist. *H. D.*

Rich. Meyer. Künstliche Pseudomorphosen[1]). — Als Vf. homogentisinsaures Pb in wäss. Suspension mit H_2S zerlegte, waren die ursprünglichen Nadeln zwar geschwärzt, aber nicht verschwunden. Eine nähere Prüfung lehrte, daß diese schw. Nadeln aus PbS bestanden. Analog verhielten sich die nadelförmigen Verbb. von $PbCl_2$ und $PbBr_2$, sowie das in 6 seitigen Tafeln krist. PbJ_2, wenn diese in wäss. Suspension mit H_2S behandelt wurden. *Tr.*

A. van Raalte. Die Löslichkeit von Bleisulfat in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür[2]). — Vf. fand, daß zur Lsg. von 1 Mol. $PbSO_4$ 2 Mol. $SnCl_2$, in HCl gelöst, notwendig sind. Aus der abgekühlten Lsg. scheidet sich $PbCl_2$ aus, in Lsg. bleibt $SnCl_2$. $PbSO_4$ löst sich beim Kochen auch in HCl. $SnCl_2$ hatte demnach die Lsg. des $PbSO_4$ nicht bewirkt. Nebenbei hatte sich etwas $SnSO_4$ und $Sn(OH)Cl$ gebildet. *B.*

C. Reichard. Über die Einwirkung der Weinsäure und ihrer Salze auf schwefelsaures Blei[3]). — Vf. versucht nachzuweisen, in welcher Weise das Ammonsalz der Weinsäure auf $PbSO_4$ einwirkt, ob dabei Pb in ähnlicher Weise in den Molekularkomplex der Weinsäure eintritt wie Sb. Wird $PbSO_4$ mit einer Lsg. von neutralem Na-Tartrat behandelt, so tritt Lsg. erst nach Zusatz von NH_3 ein. Durch Ammontartrat tritt sofort Lsg. ein, aus welcher durch vorsichtigen Zusatz von Bichromat ein in NH_3 l., ziegelroter Niederschlag gefällt wird, den Vf. als basisches Chromblei ($PbO + PbCrO_4$) anspricht. Vf. schließt daraus, daß die Lsg. von Ammontartrat unter Bildung von PbO, H_2SO_4 und $PbSO_4$ erfolgt. Die vom PbO abgespaltene H_2SO_4 gibt mit der Doppelverb. von PbO und $PbSO_4$ basisches Pb-Sulfat. PbO wird durch NH_3 gebildet unter Entstehung von saurem Ammontartrat, welches mit basischem Pb-Sulfat eine neutrale Lsg. bildet. Bei der Lsg. von $PbSO_4$ in Na-Tartrat bei Ggw. von NH_3 tritt nach Vf. NH_3 an Stelle von Na in das

---

[1]) Ber. 36, 2980—2981. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 36—38. — [3]) Chemikerzeit. 27, 924—925, 943—944.

Salz ein, Na bildet mit W. NaOH und dieses bewirkt Bildung von PbO und $PbSO_4$. Aus der Chromat-Rk. geht hervor, daß in der Tartratlsg. kein $PbSO_4$ mehr vorhanden ist, alkalische Rk. eintritt, diese aber nur vorübergehend, indem durch NH_3 oder NaOH endgültig PbO erzeugt wird, welches Chromatrk. gibt. Zur Lsg. von $PbSO_4$ ist sowohl Weinsäure wie NH_3 unbedingt nötig, oder Essigsäure und NH_3. Vf. vermutet, daß auch andere organische Säuren diese Eigenschaft zeigen. *B.*

A. Isenburg. Über die Bildung schwerlöslicher Niederschläge, speziell des Bleiweißes bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden, sowie über die Ursache unipolarer Leitung[1]). — Le Blanc und E. Bindschedler[2]) haben für die Bildung von Bleichromat nach dem Luckowschen Verfahren[3]) eine Erklärung gegeben, deren Gültigkeit Vf. auch für die Bildung anderer unlöslicher Verbb., z. B. Bleiweiß, zu beweisen versucht. Zur Darstellung von Bleiweiß elektrolysiert Luckow die Lsg. einer Mischung von $NaClO_3$ und Na_2CO_3 zwischen Pb-Elektroden unter Zuführung von H_2O und CO_2 bei schwach alkalischer Rk. mit 0,5 Amp./qdm. Der Elektrolyt ist eine $1^1/_2\,^0/_0$ige wäss. Lsg. eines Gemisches von 80 Tln. $NaClO_3$ und 20 Tln. Na_2CO_3. Bei den Versuchen des Vfs. wurden die Gesamtkonz. sowie die relativen Mengen der einzelnen Salze variiert, wobei in $1^1/_2\,^0/_0$igen Lsgg. mit 15 Proz. Na_2CO_3 gute Ausbeuten an Bleiweiß erhalten wurden, während bei 40 Proz. Na_2CO_3 die Spannung bald auf 7 Volt stieg und die Anode sich mit einem festhaftenden Überzuge von $PbCO_3$ und PbO_2 überzog. Bei 60 Proz. Na_2CO_3 stieg die Spannung plötzlich auf 10 Volt, die Anode war mit $PbCO_3$, PbO_2, etwas PbO und Pb_3O_4 bedeckt; die Ausbeute betrug 48 Proz. Die Ausbeute wurde 0, wenn kein indifferentes oder Lsgs.-Salz mehr zugegen ist. Ein Unterschied von der Chromatdarstellung liegt darin, daß diese schon bei einem Verhältnis beider Salze von 50 : 50 nicht mehr eintritt. Eine Erklärung findet sich wohl in der größeren Löslichkeit des $PbCO_3$. Nitrat, Acetat und Butyrat wirken weniger günstig als Chlorat. Bei der Chromatdarstellung stellte es sich heraus, daß eine Steigerung der Gesamtkonz. bei ungeändertem Verhältnis von Lösungs- und Fällungssalz keinen nennenswerten Einfluß auf die Ausbeute habe. Beim Bleiweißprozeß gilt dies nur bis zu einer Gesamtkonz. von 6 Proz. Aus der Messung der Einzelspannungen ergab sich, daß das bedeutende Ansteigen der Spannung bei hohem Na_2CO_3-Gehalt durch die Bildung des schlecht leitenden Anodenüberzuges bewirkt wird. Der Polarisationsstrom wurde nach Le Blanc gemessen und gefunden, daß EMK desselben nicht in demselben Maße ansteigt wie die Badspannung, sondern normal verläuft. Bei Versuchen mit der sogen. Drossel- oder Ventilzelle mit Al-Anode zeigte sich in mit H_2SO_4 angesäuerter Na_3PO_4-Lsg. eine Badspannung von 17 Volt, eine Polarisationsspannung von 7 Volt. In einer konz. Bichromatlsg. ergab sich eine Badspannung von 31 Volt und eine Polarisationsspannung von 12,5 Volt. Die hohen Polarisationsspannungen deuten auf eine kondensatorische Wirkung hin, wobei Al. und Elektrolyt durch das Häutchen auf der Anodenoberfläche getrennt sind; dabei

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 275—283. — [2]) Daselbst **8**, Nr. 18. — [3]) D. R.-P. Nr. 91 707.

findet aber noch ein Stromdurchgang statt. Was die Qualität des Prod. anbetrifft, so ist dieselbe von der Konz. der CO_2 bzw. ihrem Partialdruck abhängig, wie auch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes lehrt. Wird bei konst. Na_2CO_3-Konz. der Partialdruck der CO_2 erhöht, so wird die Bildung normalen Carbonats begünstigt; durch Erniedrigung des CO_2-Druckes bildet sich mehr $Pb(OH)_2$ und dasselbe enthaltende Prod. Bei einer Mischung von CO_2 und Luft zu gleichen Teilen konnte Bleiweiß nicht mehr entstehen. Unter erhöhtem CO_2-Druck wird Bleiweiß leicht in normales $PbCO_3$ umgewandelt. Bezüglich des Patentes von O. und H. Strecker erwähnt Vf., daß die angegebenen Zahlen, die dem Satz von der Unabhängigkeit der einzelnen, in einem Element vorhandenen Potentialsprünge widersprechen, sich als unrichtig erwiesen haben. *B.*

G. Just. Über Anodenpotentiale bei Bildung von Bleicarbonat und Bleichromat [1]). — Als Fortsetzung der obigen Arbeit von Isenburg sucht Vf. die Frage nach der Ursache der gefundenen Potentialwerte der Anode zu beantworten, wenn bei der Elektrolyse einer 1,5 %igen Lsg. von 70 Tln. $NaClO_3$ und 30 Tln. Na_2CO_3 die Spannungswerte gegen die Normalelektrode von 0,4 Volt erst allmählich, dann schneller bis zu 3 Volt ansteigen. Aus einer großen Reihe von Versuchen, deren Resultate in Tabellen zusammengestellt sind, ergibt sich, daß bei geringer Na_2CO_3-Konz. an der Anode reines Pb-Potential auftritt. Mit steigendem Na_2CO_3-Gehalt wird das Anodenpotential erst langsam, dann schneller größer; unter gleichzeitiger Steigerung der Klemmenspannung bildet sich an der Anode mehr und mehr PbO_2 und das Anodenpotential entspricht dann diesem. Die mit Na_2CrO_4 ausgeführten Versuche zeigen dasselbe Resultat. Mit steigender Stromdichte steigt auch das Anodenpotential. Pb geht dabei in Form zweiwertiger Ionen in Lsg. In dem Maße, wie sich auf der Anode festanhaftendes $PbCO_3$ absetzt, wird die Pb-Oberfläche geringer, damit steigt die Stromdichte auf derselben und auch das Potential derselben. Ist fast die ganze Anode mit Niederschlag besetzt, so ist dadurch das Potential auch sehr hoch und gerade so hoch wie das Potential von PbO_2 in der betreffenden Lsg. Unter diesen Bedingungen kann PbO_2 entstehen und wird es anfänglich unter gleichzeitiger Lsg. von Pb, später ohne dieselbe. Bei Cu in $CuSO_4$-Lsg. geht dasselbe bei höherer Stromdichte nicht nur in Form zweiwertiger Cu-Ionen, sondern auch einwertiger Cu-Ionen in Lsg. *B.*

Eduard Lampe und Ludwig Preuß. Verfahren zur Herstellung von basischem Bleicarbonat. [D. R.-P. Nr. 140489] [2]). — W.-lösliche oder -unlösliche Bleisalze werden bei Ggw. von W. mit einem aus passenden Mengen Magnesiumoxyd und -carbonat bestehenden Gemisch bei erhöhter Temperatur, z. B. durch Einleiten von Dampf oder Erwärmen auf dem Wasserbade, und unter Umrühren behandelt. *Op.*

Frederick John Corbett. Verfahren zur Herstellung von Bleicarbonat und Bleihydrocarbonat. [D. R.-P. Nr. 139709] [3]). — Bei der Herstellung von Bleicarbonat bzw. Bleihydrocarbonat durch Ansäuerung von Blei bzw. Bleioxyd und Behandlung desselben mit Kohlen-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 547—549. — [2]) Patentbl. 24, 747. — [3]) Daselbst, S. 513.

säure in luftdichten Gefäßen wird an Stelle verd. wäss. Säure angesäuerter Alkohol benutzt, um das Bleicarbonat bzw. Bleihydrocarbonat in feinster Verteilung und weißester Farbe in amorphem Zustande zu erhalten. *Op.*

Wilhelm Hartmann. Verfahren, das spezifische Gewicht von Bleiweiß bzw. seiner Komponenten zu erhöhen. [D. R.-P. Nr. 141883][1]). — Bleiweiß von geringem spez. Gew., wie es z. B. auch nach dem elektrolytischen Verfahren gewonnen wird, braucht zu seiner Verwendung eine so große Menge Öl, daß seine Verwendung sehr unrationell ist. Nach dem vorliegenden Verfahren wird das spez. Gew. dadurch erhöht, daß man das Gemisch von Bleihydroxyd und Bleicarbonat einem bedeutenden Druck, z. B. durch Führung durch gegeneinander gepreßte Walzen, aussetzt. *Op.*

Francis Beltzer. Die Regenerierung von Bleiacetat aus Bleischlamm und Bleisulfat[2]). — Der bei der Umsetzung von $Al_2(SO_4)_3$ mit Pb-Acetat sich ausscheidende Schlamm mit etwa 60 Proz. $PbSO_4$ wird so lange mit W. gewaschen, bis durch NH_3 kein Niederschlag mehr erzeugt wird, dann in einem Rührwerke mit $Ca(OH)_2$ umgesetzt und aus dem Gemisch von $CaSO_4$ und PbO letzteres durch Essigsäure ausgelaugt. *B.*

Kupfer.

F. J. Schwab und J. Baum. Elektrolytische Kupferreinigung[3]). — Die Vff. haben in ausführlichster Weise die Stromausbeute bei der Kupferreinigung berechnet und experimentell untersucht. Sie kommen zu dem Schluß, daß eine rationelle Ausbeute stattfindet bei Innehaltung folgender Bedingungen: 1. Bedeckte Gefäße; 2. eine Stromstärke von $3^1/_2$ bis $3^3/_4$ Amp. pro qdm und 3. eine Temperatur von 70°. *Kfm.*

Stanislaw Laszczynski. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink, aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden. [D. R.-P. Nr. 144282][4]). — Zur Verhinderung der anodischen Oxydation der Kationen und Vermeidung von Diaphragmen werden um die unlösliche Anode enganliegende poröse und vollkommen durchlässige Packungen oder Gewebe herumgelegt, deren Dicke im umgekehrten Verhältnis zur angewandten Stromdichte steht. *Op.*

Gustave Gin. Verfahren zur Reinigung von ferrosulfathaltigen Kupfersulfatlaugen. [D. R.-P. Nr. 143107][5]). — Nachdem man das sulfathaltige Erz, aus dem man das Kupfer als Sulfat gewinnen will, systematisch ausgelaugt hat, wobei gesättigte und fast kochende Lsgg. erhalten werden, entfernt man daraus zunächst das Ferrisulfat. Die filtrierte Lsg. enthält nur noch Kupfer- und Ferrosulfat. Diese Lauge wird nun in einem kupfernen Kessel (unter Druck) bis auf 180 erhitzt. Bei dieser Temperatur bleibt das Kupfersulfat vollständig in Lsg., das Ferrosulfat fällt vollständig aus. Durch Filtrieren in der Hitze wird das Ferrosulfat abgeschieden. *Op.*

---

[1]) Patentbl. **24**, 920. — [2]) Chem. Centr. **74**, I, 1195; Rev. gén. de Chim. pure et appl. **6**, 175—178. — [3]) J. phys. Chem. **7**, 493—531. — [4]) Patentbl. **24**, 1457. — [5]) Daselbst, S. 1217.

L. Torrès y Quevedo. Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. [D. R.-P. Nr. 137259][1]). — Nach diesem Patent wird pulverförmiges Cementkupfer als Anode benutzt. *Op.*

L. Torrès y Quevedo. Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischem Kupfer. [D. R.-P. Nr. 137315][2]). — Als Anodenträger für die Verarbeitung von Cementkupfer dient eine halbcylinderförmige Bleiplatte, welche mittels Holzstützen eine konzentrische Wandung aus Pergamentpapier trägt. In den Raum zwischen der Platte und der das Diaphragma bildenden Wandung wird das Cementkupfer eingebracht. *Op.*

Gustave Gin. Ein Verfahren zur Extraktion von Kupfer aus seinen sulfidischen Erzen[3]). — Kupferoxyd wird durch SO_2 zersetzt unter Bildung eines unbeständigen Cuprisulfits, das sich mit CuO in Cuprocuprisulfit und Kupfersulfat umsetzt. $3\,CuO + 3\,SO_2 = 3\,SO_3Cu$; $3\,SO_3Cu + CuO = SO_3Cu_2$, $SO_3Cu + SO_4Cu$. $Cu_3(SO_3)_2$ ist sehr wl. in W., aber ll. in SO_2- oder $CuSO_4$-haltigen Lsgg. Beim Erhitzen der Lsg. auf 180° unter Druck zersetzt sich das Salz nach der Gleichung: $(SO_3Cu_2 . SO_3Cu) = 2\,Cu + SO_4Cu + SO_2$; aus den drei Gleichungen ergibt sich folgender Prozeß: $4\,CuO + 2\,SO_2 = 2\,Cu + 2\,SO_4Cu$; man erhält also Cu metallisch. Das Erz wird geröstet, bis sich CuO oder Sulfat des Cu und Eisenoxyd gebildet hat, dann wird mit SO_2 ausgelaugt und die gesättigte Lsg. in einem Kupferkessel auf 180° erhitzt. Dabei scheiden sich $FeSO_3$ und $FeSO_4$ ab, das Cu wird zum größten Teil als Metall niedergeschlagen. Dann wird heiß filtriert, mit Wasser nachgewaschen, wodurch $FeSO_4$ in Lsg. geht, man läßt das Ferrosulfit sich oxydieren, wäscht nochmals mit H_2O nach und erhält so metallisches, sehr reines Cu. *Kfm.*

Gustave Gin und Société anonyme la métallurgie nouvelle. Verfahren zur Gewinnung von Kupfersulfat aus Schwefelerzen. [D. R.-P. Nr. 144992][4]). — Die Erze werden zunächst oxydierend geröstet und dann während der Abkühlung durch Überleiten eines Gemisches von SO_2 und Luft sulfatisiert. Hierbei wird die Hitze so hoch gehalten, daß sich neben dem Kupfersulfat nur Ferrisulfat bilden kann. Es empfiehlt sich daher, die Hitze nicht unter 500° sinken zu lassen. Die so behandelte Masse gibt durch Auslaugen eine Lsg., welche Kupfersulfat und basisches Ferrisulfat enthält. Man läßt diese auf 90° erhitzte Lauge alsdann über eine weitere Menge des Schwefelerzes laufen, welches bis zur vollständigen Oxydation geröstet ist und infolgedessen das Kupfer als Oxyd enthält. Das Eisen wird hierbei als Ferrioxyd niedergeschlagen und gleichzeitig das in dem Erz enthaltene Kupferoxyd in Sulfat übergeführt. *Op.*

A. Froment. Verfahren zum Auslaugen oxydischer oder gerösteter Kupfererze mittels Ammoniak. [D. R.-P. Nr. 139714][5]). — Dem Ammoniak wird freier Stickstoff, der durch Überleiten von Luft über rotglühende Kupferspäne gewonnen wurde, beigemengt zu dem Zwecke, die Lösungsfähigkeit des Ammoniaks für Kupferoxyd zu erhöhen. *Op.*

---

[1]) Patentbl. **24**, 9. — [2]) Daselbst, S. 161. — [3]) Chem. News **88**, 5. — [4]) Patentbl. **24**, 1643; Chem. News **88**, 54—55. — [5]) Patentbl. **24**, 561.

H. G. C. Thofehrn und B. de St. Seine. Verfahren zur Behandlung von Kupfersteinen und Schwarzkupfer. [D. R.-P. Nr. 137892] [1]). — Das zu behandelnde Prod. wird in einem Flammofen geschmolzen, worauf man bald unter dem Spiegel des Bades der geschmolzenen Masse, bald auf die Oberfläche dieses Bades ein oxydierendes Gemisch von Luft und überhitztem Dampf einbläst, welches ein aus Kieselsäure bestehendes Flußmittel mit sich führt. Die drei Elemente Wasserdampf, Luft und Flußmittel werden vermischt, ehe sie mit dem Bad in Berührung kommen. Infolge dieser gleichzeitigen Einblasung treten die Rkk. der Oxydation und der Verschlackung gleichzeitig auf und zwar an derselben Stelle der flüssigen Masse, was eine Erhöhung der Temperatur in der Reaktionszone zur Folge hat und diese Rk. vollständig und wirksam macht, eine Ersparnis an Brennmaterial für die Heizung gestattet und die Einw. auf die Wandung gänzlich verhindert, weil die zerstörenden Materialien, wie Eisenoxyd, in neutrales Silikat verwandelt werden, ehe sie mit den Ofenwandungen in Berührung kommen. Im ersten Teile der Behandlung bläst man Luft, Wasserdampf und Kieselsäure in die Masse. Ist nur noch sehr wenig Eisen im Bade, so bläst man auf die Oberfläche. *Op.*

R. van Liew. Über die Reihenfolge, in welcher die Verunreinigungen beim Bessemern des Kupfersteins verschwinden [2]). — Um festzustellen, in welcher Reihenfolge die Verunreinigungen beim Bessemern des Kupfersteins verschwinden, hat Vf. der zweiten Charge eines Konverters alle 10 Min. Proben entnommen. Wenn das letzte Schlackenabschäumen stattgefunden hat, was nach ungefähr 40 Min. der Fall ist, besitzt der Stein einen Gehalt von 76,4 Proz. Cu. Da sich danach das Gemenge von Cu und Stein fortwährend ändert, können keine Durchschnittsproben mehr entnommen werden. Die letzte Untersuchung wurde nach dem Verblasen vorgenommen. Die Resultate sind graphisch dargestellt. Während die Schaulinien von Ag und Cu fast parallel laufen, ist dies bei denen von Fe und S nur während der ersten 10 Min. der Fall; die von Fe fällt plötzlich ab, während die von S sich ganz allmählich senkt. Vom letzten Schlackenabschäumen bis zum Ende des Verblasens drehen sich die Verhältnisse um, indem dann S wieder rascher als Fe abnimmt. Sn, das in den ersten 10 Min. nicht angegriffen wird, fällt im weiteren Verlauf des Prozesses gleichmäßig. Solange Fe zum Verschlacken da ist, wird As und Sb nicht angegriffen. *Op.*

Carrie Renstron. Verfahren zum Härten von Kupfer oder dessen Legierungen. [D. R.-P. Nr. 140973] [3]). — Die zu härtenden Gegenstände werden eine Zeitlang erhitzt und während des Erhitzens mit Schwefel bestreut, worauf die so behandelten Gegenstände noch heiß in ein Bad mit Kupfervitriol gebracht werden. *Op.*

B. Setlik. Über natürliche und künstliche Patina, sowie Reinigung und Konservierung von Altertümern [4]). — Patinabildung und -beschaffenheit richtet sich nach der Zus. der Legierung, ferner hängt sie

[1]) Patentbl. 24, 161. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 62, 496—497; Ref. Chem. Centr. 74, II, 1221. — [3]) Patentbl. 24, 960. — [4]) Chemikerzeit. 27, 454—455.

ab von der Atmosphäre und deren Bestandteilen, ebenso von der Beschaffenheit des Bodens, in dem sich die Altertümer befinden. — Zur Beseitigung des Rostes ist das Verfahren von Krefting zu empfehlen, wobei die Reduktion der Eisenoxyde durch Zinkstaub in Natronlauge stattfindet. Vf. hält für Reinigung von Bronzegegenständen den galvanischen Strom am geeignetsten, wobei das Objekt als Kathode dient. Anode ist Pt, Kohle oder Fe. Elektrolyt ist Cyankali, Natronlauge, Salz- oder Salmiaklsg. Das Metall ist vorher durch Abkratzen frei zu legen. Zur weiteren Aufbewahrung tränkt man das Objekt mit heißem Paraffin oder mit Celluloidlack. Metallgegenstände lassen sich auch auf galvanischem Wege mit künstlicher Patina versehen. Objekt ist dabei Anode, der Elektrolyt wird je nach Art der Patina, die man erzeugen will, gewählt. *Kfm.*

Friedrich Rathgen. Konservierung von Altertumsfunden aus Eisen und Bronze[1]). — Zur Konservierung derartiger Funde gibt es vier Hauptwege: 1. Konservieren des Gegenstandes mitsamt dem ihm anhaftenden Oxyd durch Tränkungen mit Harz oder Firnislösungen, oder mit Paraffin, entweder ohne oder mit vorhergehendem Auslaugen durch H_2O. 2. Reinigung des Gegenstandes durch eine mehr oder minder weitgehende Entfernung der oxydischen Verbb. 3. Entfernung der Oxyde durch Auflösung auf chemischem Wege. 4. Entfernung der Oxyde durch Reduktionsverfahren. Vf. gibt dann verschiedene andere Methoden an. *Kfm.*

M. Féry. Bestimmung der Siedepunkte des Kupfers und Zinks[2]). — Die Destillation der Metalle wurde in 6 bis 7 kg fassenden cylindr. Kohlentiegeln im elektr. Ofen ausgeführt, bei einer Stromstärke von 550 bis 600 Amp. und 80 Volt Spannung. Die Temperaturmessung geschah mittels eines optischen Pyrometers. Der Ofen hatte Öffnungen, um die Seitenwand des Tiegels zu sehen und den Dämpfen einen Abzug zu schaffen. Die Destillation des Zinks ist rasch beendet, in 3 bis 4 Min. bereits die Hälfte; weiter ist der Versuch nicht zu treiben. Bei Kupfer dauert die Destillation von 3 kg 6 bis 7 Min. Das Pyrometer ist sorgfältig graduiert, wozu Vf. einen elektr. Ofen mit Platinwiderstand benutzt, dessen Temp. durch ein Le Chatelier-Element angegeben wird. Diese Temp. wird genauer berechnet durch die Stefansche Formel $\delta = 7{,}66\ T \times 10^{-12}$, wobei δ den Ausschlag des Galvanometers in mm bedeutet. Aus der beigefügten Tabelle ist ersichtlich, daß auch bei niederer Temp. der Fehler unter 1 Proz. bleibt. Der Versuch ergab für Zink 1040°. Dies ist um etwa 100° höher als der Sdp. des Zinks, diese Differenz wird hervorgerufen durch Austritt überhitzten Dampfes. Kupfer ergab 2100°. Wird der Strom unterbrochen, so bleibt das Metall einige Augenblicke im Sieden, der Ausschlag schwankt zunächst, dann bleibt er eine Zeitlang konstant und geht dann langsam zurück. Messing ließ eine fraktionierte Destillation zu. Das Resultat dieses Versuchs ist graphisch dargestellt. *Kfm.*

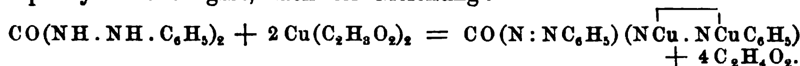
C. Boucher. Über eine neue Methode zur Aufschließung von Bleiglanz und Kupferkies[3]). — Die Mineralien müssen zur Aufschließung

---

[1]) Chemikerzeit. 27, 703—704. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 28, 428—432. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 29, 933—936.

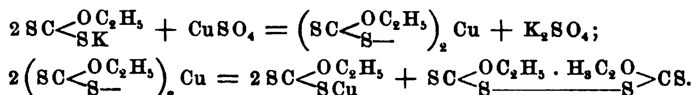
mit einer 4- bis 5fachen Menge eines Gemisches aus 3 Tln. Natriumpersulfat und 1 Tl. Ammoniumnitrat 5 bis 6 Min. im Sandbade über der freien Flamme wenig erhitzt werden. Bei den Bleiglanzen benutzt man am besten einen Erlenmeyerkolben zu 100 ccm, für die Kupferkiese einen Kjeldahlkolben zur Aufschließung. Ist der Prozeß beendet, so läßt man erkalten und behandelt den Rückstand mit sd. W., dann filtriert man vorsichtig. Der Rückstand auf dem Filter besteht aus Bleisulfat und Gangart, möglicherweise auch Braunstein, in der Lsg. befinden sich die übrigen Bestandteile. Der Schwefel muß getrennt bestimmt werden. Die übrigen Schwefelmineralien, wenigstens die Pyrite, Blenden, Antimonite, Mißpickel u. s. w., verhalten sich gegenüber dem Persulfat viel beständiger; infolgedessen gibt diese Methode bei diesen Mineralien keine genügenden Resultate. Bleiglanz wird durch Säuren mehr angegriffen als Kupferkies. *Kfm.*

Bernardo Oddo. Volumetrische Bestimmung des Kupfers mittels xanthogensauren Kaliums[1]). — Zur Bestimmung benutzt Vf. eine $^1/_{10}$ n-Lsg. von xanthogensaurem Kali, als Indikator dient s-Diphenylcarbazid, $CO(NH.NH.C_6H_5)_2$, das nach Cazeneuve[2]) mit Kupfersalzen Kupferdiphenylcarbazon gibt, nach der Gleichung:



$$CO(NH.NH.C_6H_5)_2 + 2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 = CO(N:NC_6H_5)(NCu.NCuC_6H_5) + 4\,C_2H_4O_2.$$

Durch die eintretende Violettfärbung läßt sich noch $^1/_{100000}$ Cu nachweisen. Lsgg. der xanthogensauren Alkalisalze geben mit Lsgg. der Kupfersalze einen braunschwarzen Niederschlag, der sich bald in ein flockiges, gelbes Salz verwandelt; die Rkk. sind aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



$$2\,SC{<}^{OC_2H_5}_{SK} + CuSO_4 = \left(SC{<}^{OC_2H_5}_{S-}\right)_2 Cu + K_2SO_4;$$

$$2\left(SC{<}^{OC_2H_5}_{S-}\right)_2 Cu = 2\,SC{<}^{OC_2H_5}_{SCu} + SC{<}^{OC_2H_5\,.\,H_5C_2O}_{S\text{———}S}{>}CS.$$

Daraus leitet Vf. eine neue Kupferbestimmung ab. Setzt man eine Kupfersalzlösung zu einer Lsg. von Kaliumxanthogenat mit Diphenylcarbazid als Indikator, so fällt zunächst das Xanthogenat als flockiger, gelber Niederschlag aus; bei ganz geringem Überschuß des $CuSO_4$ tritt statt der violetten Färbung eine deutliche ziegelrote Färbung auf, die auch bei künstlichem Licht erkennbar ist. Vf. gibt einen Überschuß von Xanthogenatlösung zu der zu prüfenden Cu-Lsg., setzt Diphenylcarbazid zu und bestimmt den Überschuß an Xanthogenat durch eine titrierte Kupfersalzlösung bis zum Erscheinen der ziegelroten Farbe. Wegen der Unbeständigkeit der zur Verwendung kommenden Lsgg. werden sie immer empirisch dargestellt und mit der titrierten Kupfersulfatlösung und s-Diphenylcarbazid titriert. In Betracht kommen: 1. $^1/_{10}$ n-$CuSO_4$-Lsg. aus reinem Salz gewichtsanalytisch dargestellt. 2. Lsgg. von Kaliumxanthogenat. 3. Diphenylcarbazid, dargestellt aus 1 Mol. Harnstoff und 2 Mol. Phenylhydrazin bei 150° im Ölbad, ein aus A. und W. sich weiß ausscheidendes Pulver; Smp. 168 bis 169°. Das Salz wurde benutzt in 85 %iger alkoh. Lsg. und zwar 2 ccm der

[1]) Gazz. chim. ital. **33**, II, 134—138; Accad. dei Lincei Rend. **12**, I, 435—439. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 592, 701.

alkoh. Lsg. für 2 bis 3 dg des zu untersuchenden Kupfersalzes. In Tabellen gibt Vf. seine Resultate an. *Kfm.*

H. E. Walters und O. J. Affelder. Analyse von Bronzen und Lagermetallen [1]). — *Bronzen*: 1 g der Probe (0,5 g bei mehr als 15 Proz. Bleigehalt) wird in 10 ccm HNO_3 (D. 1,42) unter Erwärmen gelöst. Zu der Lsg. werden 40 ccm heißes W. gegeben und 5 Min. gekocht, dann filtriert, der Niederschlag mit 2%iger HNO_3 gewaschen, verascht und als SnO_2 gewogen. Nach Zufügen von 25 ccm konz. NH_3 wird das Filtrat zum Sieden erhitzt, dann etwa 5 g Ammoniumpersulfat zugesetzt und 5 bis 10 Min. lang gekocht. Mit H_2SO_4 wird angesäuert, filtriert und das als Rückstand bleibende Bleisuperoxyd mit heißem W. gewaschen. Niederschlag und Filter werden in das benutzte Becherglas zurückgebracht, das Filtrierpapier durch Umrühren zerteilt, mit kaltem W. auf 600 bis 700 ccm verdünnt und etwa 3 g KJ und etwas Stärkelsg. zugesetzt. Wenn das Jodid gelöst ist, setzt man 10 ccm HCl (1:1) zu unter Umrühren und titriert mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlsg., bis die schmutzige, dunkelgelbe Farbe der Lsg. hellcitronengelb geworden ist; oder ein Überschuß des Thiosulfats wird mit $^1/_{20}$ n-Jodlsg. bis zum Erscheinen der schmutzig dunkelgelben Farbe zurücktitriert. Die Zahl der verbrauchten ccm Thiosulfat mit 0,5175 multipliziert gibt den Prozentgehalt an *Blei* an. Pb läßt sich auch durch H_2SO_4 bestimmen oder durch den elektr. Strom. Das Filtrat von PbO_2 wird auf 500 ccm aufgefüllt, zum Sieden erhitzt und unter Zufügen von 50 ccm 20%iger Thiosulfatlsg. 5 Min. gekocht, filtriert, mit heißem W. gewaschen, verascht und als CuO gewogen. — Cu läßt sich auch nach Low so bestimmen: 0,5 g der Probe werden in 10 ccm HNO_3 (D. 1,42) gelöst, mit kaltem W. verdünnt und mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und etwa 3 KJ und etwas Stärkelsg. zugegeben; titriert wird mit einer gegen reines Cu eingestellten Na-Thiosulfatlsg. — Das Filtrat von CuS wird mit HNO_3 und $KClO_3$ oxydiert, auf etwa 300 ccm eingedampft und Fe und Al in bekannter Weise durch basische Acetate bestimmt. Das Filtrat von Fe und Al wird mit NH_3 stark alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von Ammoniumpersulfat 5 Min. gekocht, filtriert, mit heißem W. gewaschen, verascht und der Rückstand als Mn_3O_4 gewogen. Zum Filtrat von Mn gibt man Ammoniumphosphat im Überschuß, erhitzt zum Sieden, neutralisiert mit HCl, kocht 5 Min., filtriert und wäscht mit heißem W. aus. *Zn* wird als $ZnNH_4PO_4$ bestimmt. *Nickel* wird aus dem Filtrat von Zn gefällt als Sulfid und als NiO berechnet. Wenn Mn nur in kleinen Mengen vorhanden ist, so werden 0,2 g in 10 ccm HNO_3 (D. 1,20) gelöst, die nitrosen Dämpfe durch Erwärmen vollständig entfernt. Dann setzt man 15 g Silbernitratlsg. (1,33 g in 1 l W.) und etwa 0,5 g Ammoniumpersulfat zu und oxydiert durch Erwärmen. Man füllt auf 100 ccm auf und titriert bis zum Verschwinden der Rosafärbung mit eingestellter Natriumarsenit- oder H_2O_2-Lsg. — Bestimmung des Phosphors: 1 g der Probe wird in 5 ccm rauchender HNO_3 gelöst, die überschüssige Säure abgedampft und nach Zusatz von 10 ccm HCl zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in verd. HCl gelöst, zum Sieden erhitzt und durch

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 632—636.

metallisches Zn, Pb, Sn und Cu gefällt, filtriert und gewaschen. Das Filtrat wird mit phosphorfreier Eisenlösung und 10 ccm HNO_3 (D. 1,42) einige Minuten gekocht und mit NH_3 gefällt. Der Niederschlag wird in HNO_3 (D. 1,20) heiß gelöst und P mit Molybdatlsg. gefällt. Der Niederschlag wird gewogen oder titriert. — Lagermetalle. Enthält die Probe viel Sn und wenig Pb, so wird, wie bei den Bronzen, bei viel Pb und Sb folgendermaßen verfahren: 0,5 g der Probe und 0,25 g reines Sn werden mit 20 ccm HNO_3 (D. 1,33) gekocht, 40 ccm heißes W. zugefügt, einige Minuten gekocht, filtriert, mit 2%iger HNO_3 gewaschen, verascht und als $SnO_2 + Sb_2O_4$ gewogen. Das Filtrat wird durch KOH alkalisch gemacht, Pb mit Ammoniumpersulfat oxydiert und weiter wie bei den Bronzen verfahren. Antimon wird nach Andrews[1]) bestimmt. Arsen nach bekannten Methoden. Wismut wird mit CuS gefällt und durch Ausfällen der Lsg. der Sulfide mit NH_3 bestimmt. Die gefundenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Zur Bestimmung des Schwefels in den Bronzen werden 10 g der Probe in dem für C-Bestimmung gebräuchlichen K.Cu-Chlorid gelöst. CuS wird abfiltriert und S aus dem Gewichte des beim Glühen erhaltenen CuO berechnet oder S des CuS in $BaSO_4$ übergeführt. *Kfm.*

P. Denso. Über die elektrolytische Trennung des Kupfers von Zn, Cd und Ni. — Vgl. diesen JB., S. 266. *Bdl.*

M. E. Heiberg. Über die Zersetzungskurven von Kupfersalzlösungen[2]). — Aus den Beobachtungen geht hervor, daß reines $CuSO_4$ und käufliches, angesäuerte und elektrolytisch angesäuerte Lsgg. ebenso wie Lsgg. aus dem ausgefällten Cu und Kupfernitrat dasselbe Verhalten zeigen. Vf. findet zwei Knickpunkte der Zersetzungskurven, den Cupripunkt und einen 0,1 Volt tiefer liegenden, der mit der Fähigkeit des Kupfers auch einwertige Ionen zu bilden im Zusammenhang steht und deshalb der Entladung der Cuproionen zu metallischem Cu zuzuschreiben ist. *Kfm.*

Emil Abel. Über die Zersetzungskurven von Kupfersalzlösungen. (Bemerkung zu M. E. Heibergs gleichnamiger Arbeit[3]). — Vf. findet eine andere Deutung für den von Heiberg gefundenen zweiten Knickpunkt bei den Zersetzungskurven für Kupfersalzlsgg., der 0,1 Volt tiefer liegt als der Cupripunkt; er betrachtet ihn als den Zersetzungspunkt für die teilweise Abladung von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion zu $Cu^{\cdot}$-Ion, nach der Gleichung $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + \ominus$. Diese Annahme entspricht auch der Theorie und läßt sich aus dem zweiten Hauptsatze ableiten. *Kfm.*

Franz Fischer. Über Ventilwirkung und Zerstäubung von Kupfer-Anoden[4]). — Vf. macht einige vorläufige Mitteilungen über die Art und Weise der Kupferzerstäubung. Im Prinzip gleicht die Cu-Zerstäubung der Pb-Zerstäubung. Vorbedingung für eine solche Zerstäubung muß sein: 1. Die Eigenschaft der Metalle, in der Wärme mit niedriger Wertigkeit Salze zu bilden, die bei niederer Temperatur wieder zerfallen. 2. Die Ausbildung eines Übergangswiderstandes, der die Erhitzung des Elektrolyten an der Elektrode ermöglicht und dessen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 872; JB. f. 1895, S. 2871. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 137—139. — [3]) Daselbst, S. 268—269 — [4]) Daselbst, S. 507—509.

intermittierende Zerblasung die Ausstoßung des Metallosalzes bewerkstelligt. *Kfm.*

Anatole Leduc. Über den im reduzierten Kupfer gebunden enthaltenen Wasserstoff[1]). — Der Vf. hatte früher gefunden, daß von dem im Wasserstoffstrome reduzierten Kupfer nach dem Überleiten mehrerer Liter Luft bei Rotglut noch wägbare Mengen H zurückgehalten werden. Auf Veranlassung Santiers (Compt. rend. **136**, 21) hat Vf. einen dahingehenden Versuch wiederholt. 45 g Kupferspäne wurden in einer 25 cm langen, 2 cm breiten Röhre durch einen Luftstrom oxydiert, das gebildete CuO wurde durch trockenen H reduziert, die Röhre nach dem Erkalten evakuiert und dann, ohne daß eine Gewichtszunahme des angehängten P_2O_5-Röhrchens eintrat, über das reduzierte Cu 10 l trockene Luft bei gewöhnlicher Temperatur geleitet. Nach Einleiten von 5 l Luft in $2^1/_2$ Std. bei Rotglut in der Röhre ergaben sich 3,8 mg Wasser, bei weiteren 10 l Luft noch 3,4 mg Wasser. Nochmaliges Überleiten von 10 l Luft zeigte keine Gewichtszunahme des P_2O_5. Das rotglühende Kupfer hielt also nach dem ersten Einleiten von 5 l Luft noch wägbare H-Mengen zurück. *Kfm.*

E. Péchard. Über einige Produkte der Reduktion der Kupfersalze durch Hydroxylamin[2]). — Vf. stellte mittels Hydroxylamin Cuproacetat und Cuproammoniumsulfat dar. Das erste erhält man, wenn man Hydroxylaminsulfat tropfenweise, bis zur Entfärbung, in eine warme Mischung von Cupriammoniumacetat und Ammoniumacetat bringt. Man gibt Essigsäure zu und macht die Lsg. stark sauer. Das Cuproacetat schlägt sich nieder, wird gewaschen und getrocknet. Das Salz $(CH_3COO)_2Cu_2$ ist weiß und kristallisiert in feinen Nadeln. Es oxydiert sich rasch an Luft. — Cuproammoniumsulfat erhält man, wenn man Alkohol zu der durch Hydroxylaminsulfat entfärbten Lsg. gibt; es entsteht ein weißer Niederschlag, der aber durch Ammoniumsulfat verunreinigt ist. Nach einer anderen Methode wird das Salz $CO_3Cu, CuO . H_2O$ mit Ammoniak gemischt; bei 80° gibt man zu dieser blauen Lsg. Hydroxylaminsulfat bis zur Entfärbung. Es entweicht CO_2, N und Stickoxyd. Durch Alkohol wird ein weißer Niederschlag erzeugt von der Zusammensetzung $SO_4Cu_2 . 4 NH_3$. *Kfm.*

A. Joannis. Über Cuprosulfat[3]). — Vf. machte einige Angaben über die Wirkung des Kohlenoxyds auf Kupfersulfat; er erhält ein Salz der Zusammensetzung $Cu_2SO_4 . 2 CO . H_2O$. Analog soll auch Phosphorwasserstoff auf $CuSO_4$ einwirken. *Kfm.*

Bouzat. Cupriammoniumverbindungen[4]). — Die korrespondierenden wasserfreien Cupriammoniumchloride und -sulfate bilden sich aus dem Cuprisalz und Ammoniakgas bei nahezu gleicher Wärmeentwickelung. Man muß daraus schließen, daß diese Verbb. komplexe Radikale haben, die unverändert aus der einen in die andere Verb. übergehen. Das Ammoniak verbindet sich, indem es sich mit einem Cuprisalz vereinigt, mit dem Metall, woraus sich die Konstitution der Radikale ergibt. Der Wasserstoff des Ammoniums ist darin durch ein Cu-Atom und andere Ammoniumgruppen ersetzt. Die bei den Cupriammonium-

---

[1]) Compt. rend. **136**, 1254—1256. — [2]) Daselbst, S. 504—506. — [3]) Daselbst, S. 615—617. — [4]) Ann. chim. phys. [7] **28**, 305—383.

salzen gefundenen Beziehungen werden durch analoge Ammoniumverbindungen, besonders durch die der Salze der Magnesiumreihe bestätigt. Die Verbb. lassen sich mit den substituierten organischen Ammoniaksalzen vergleichen; dagegen nicht mit den Hydraten. Vf. erhielt zunächst $CuCl_2 . 6 NH_3$ und $SO_4Cu 5 NH_3$; unter geringerem Druck bilden sich dann $CuCl_2 4 NH_3$ und $SO_4Cu . 4 NH_3$. Bei gleicher Temperatur besitzen die Cupriammoniumchloride und -sulfate denselben Dissoziationsgrad. Ihrer Zus. und Wärmebildung nach verhalten sich diese komplexen Salze analog den korrespondierenden Verbb. des Zinks. — Bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Ammoniakgehalt stellte Vf. noch dar: $CuCl_2 5 NH_3 . {}^3/_2 H_2O$ und $CuCl_2 2 NH_3 {}^1/_4 H_2O$, außer dem schon bekannten $CuCl_2 4 NH_3 . H_2O$. Diese Verbb. sind analog den Zinkammoniumverbindungen. Vf. gibt die Bildungswärmen an, bei Bildung der Doppelsalze $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6 H_2O$ und $CuCl_2 . 2 NH_4Cl . 2 H_2O$. CuO und NH_3 verbinden sich unter geringem Energieverlust, dagegen vollzieht sich die Umwandlung des gebildeten Kupferoxydammoniaks in ein Cupriammoniumsalz und diejenige des letzteren in das korrespondierende Doppelsalz unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. *Kfm.*

W. Bonsdorff. Über Ammoniakverbindungen von Kupfersalzen. — Vgl. diesen JB., S. 252. *Bdl.*

Houllevigue. Wirkung von Jod auf galvanoplastisch erhaltene Kupferhäutchen [1]. — Eine Glasplatte, die mit einer durch kathodische Zerstäubung entstandenen Cu-Schicht überzogen ist, wird mit einem Stückchen Jod zusammengebracht, wobei sich durch Joddampf Jodkupfer bildet. Vf. bestimmt die Dicke der Cu-Schichten durch Wägung oder auf optischem Wege. Wenn einige Zeit nach Bildung eines Jodkupferringes die gesamte Kupferschicht den Joddämpfen ausgesetzt wird, so bleibt um dieses Gebiet eine nur in sehr geringem Maße angreifbare Cu-Zone bestehen, wie ein Versuch mit verd. Natriumthiosulfatlsg. ergibt. Cu-Schichten unter $40 \mu\mu$ Dicke lassen sich auf obige Weise nicht mehr jodieren. Vf. schließt daraus, daß das kleinste Kupferteilchen, das mit Joddampf zu reagieren vermag, Dimensionen von der Größenordnung $40 \mu\mu$ hat und daß sein Gewicht etwa $5 . 10^{-13}$ mg ist. *Kfm.*

Walther Straub. Beobachtungen und Versuche über Reaktionen zwischen gelben Phosphor und Kupfer in wässeriger Lösung [2]. — Der Vf. macht nähere Angaben über vorher wenig untersuchte Rkk. zwischen Phosphor und Kupfer. Ein Stück gelber Phosphor in Kupfersulfatlösung gebracht wird zunächst schwarz, wobei P die Fähigkeit verliert, mit O zu reagieren. Auf die schwarze Farbe folgt eine dunkelrote, später die hellrote des metall. Cu. In verd. Lsgg. wird P nur teilweise von Cu bedeckt. Das Wachstum des Überzuges in konz. Lsgg. erfolgt stalaktitenförmig, solange unveränderter P vorhanden ist. Die Reduktion der Kupfersulfatlsg. ist vollständig. Der Vf. hält den zunächst entstehenden schwarzen Körper für P_2Cu_3 oder P_2Cu_5 und nennt ihn Kupferphosphür. P mit dem Überzug in dest. Wasser gebracht, behält den metallischen Glanz. Beim Loslösen des Cu wird dieses matt.

[1] Compt. rend. **137**, 47—50. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 460—473.

Die qualitative Untersuchung der kupferfreien Lsg. ergab die Anwesenheit von H_2SO_4 und H_3PO_4. Vf. gibt in zwei Tabellen die Resultate an über die quantitative Untersuchung auf diese Säuren, aus denen ersichtlich ist, daß die Mengen des in Rk. getretenen P nur dann in konstantem Verhältnis zur Menge des red. $CuSO_4$ stehen, wenn die Reduktion entweder nicht beendet war oder der Prozeß sich unter Ausschluß des atm. O abspielte. Nach Berechnungen des Vf. ergab sich, daß 1 Mol. P rund 2 Mol. Cu aus der $CuSO_4$-Lsg. abscheidet. Da der gesamte O des $CuSO_4$ in der H_2SO_4 wiedergefunden wird, so muß der O des oxydierten P dem Wasser entnommen worden sein, falls unter Luftabschluß gearbeitet wurde. Dies ist wahrscheinlich auch der Fall bei Luftzutritt. Bringt man Cu in ein lose durch Watte verschlossenes Gefäß, in dem sich P und dest. H_2O befindet, so tritt nach 1 bis 2 Tagen in der Umgebung des P eine schwarze, sich bald verdichtende und dunkelrot werdende Färbung auf. Das P-Stück ist nach einiger Zeit von fein krist. metallischem Cu umgeben. Der zunächst auftretende schwarze Körper ist wieder Kupferphosphür. Phosphorsäure ist in der darüber stehenden Flüssigkeit nachweisbar. Das Phosphür bildet sich in der Nähe des Phosphors, eine Diffusionsmenbran zwischen Cu und P hindert das nicht. Bei vollkommenem Ausschluß des Luftsauerstoffs entsteht das Phosphür nicht. Über die Vorgänge, die vor sichtbarem Eintreten der Rk. vor sich gehen, nimmt Vf. an, daß die entstandene H_3PO_4 das CuO als Phosphat löst, das dann zu Phosphür reduziert wird. Vf. gibt einen Versuch mit Phosphoröl und Cu-Blech an zum Beweis dieser Annahme. Es ist danach möglich, mit konst. Cu-Menge eine beliebige Menge Phosphor des Öls als Phosphorsäure in Lsg. zu bringen. — Der Vorgang der Lsg. des P besteht demnach in der Lsg. des Phosphürs unter Sauerstoffaufnahme zu Phosphat oder einer anderen O-Verb.; wenn die durch Diffusion verbreitete Verb. auf P stößt, entzieht ihr derselbe den O, mit der er sich oxydiert und in Lsg. geht. Dadurch entsteht Kupferphosphür, das sich in Berührung mit Luftsauerstoff zum Kupferphosphat oxydiert und als solches eine neue Quantität P aus dem Öl als Phosphorsäure ins Wasser treten läßt. Das Kupferphosphür ist also intermediärer Sauerstoffüberträger. Vf. zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß das System $P + CuSO_4 + H_2O$ ein besonderer Fall des Systems $P + Cu + H_2O + O_2$ ist. Im ersten System erfolgt die P-Oxydation rascher als im zweiten System, infolge der Gegenwart von Schwefelsäure. *Kfm.*

Albert Granger. Über die Arsenverbindungen des Kupfers [1]. — Um Arsenkupferverbindungen direkt darzustellen, bringt Vf. in eine Glasröhre, durch die CO_2-Gas getrieben wird, auf einem Schiffchen red. Cu und davor ein ebensolches mit Arsen gefülltes Schiffchen; diese werden im S-Dampf auf 440° erhitzt. Bei diesem Versuche kristallisiert eine Arsenkupferverb. als Cu_5As_2 mit stahlgrauer Farbe im rhomb. System. Spez. Gew. ist 7,56. An der Luft werden die Kristalle trübe, HNO_3 löst sie, und Cl und Br greifen sie leicht an. Die Arsenverb. Cu_5As_2 ähnelt sehr der analogen P-Verb. Cu_5P_2 in den chem. Eigenschaften, während die Kristallform eine andere ist. Beim Erhitzen bis

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 728—731; Compt. rend. **136**, 1397—1399.

auf 1200° behält die Verb. nur noch 20 Proz. As; bei höheren Temperaturen werden die Versuche ungenau. Im Schiffchen findet sich am Boden glänzendes, sprödes Cu_3As. *Kfm.*

Franz Küspert. Notiz über colloidales Acetylenkupfer[1]. — Ammoniakalisches Kupferchlorür, zur wässerigen Lösung gereinigten Acetylens gesetzt, erzeugt eine tiefrote Färbung; die Lsg. bleibt durchsichtig. Wegen der einige Zeit währenden Haltbarkeit der Flüssigkeit ist es wahrscheinlich, daß sie ein Hydrosol des Acetylenkupfers enthält. Das Filtrat ist farblos. Wasserglas, als Schutzmittel für die Darstellung von colloidalem Silber und Gold verwendbar, versagt hierbei; dagegen liefern Gelatinelösungen, auch 0,2%ige, filtrierbare, lange, beständige, prächtig rote Sole. Zusatz von Hydroxylaminsulfat zur Cuproammoniaklösung, zur Verhinderung der Oxydation, ergibt rein hochrote Lsgg. Cupriammoniak erzeugt braun nuancierte Töne. Erstarren und Verflüssigen der Gelatine ändern nichts an dem colloidalen Zustande des Acetylenkupfers. Mit der Zeit tritt Rauchbraunfärbung auf, ohne Trübung, wahrscheinlich veranlaßt durch Oxydation des Acetylidkohlenstoffs zu dem als „Humoidsubstanz“ bezeichneten kohleähnlichen Körper. Explosivität wurde nicht konstatiert. *Kfm.*

Hermann Großmann. Über Rhodanocyanide des Kupfers[2]. — Das früher schon beschriebene *Rhodanocyanid des Cu*, $CuCN.2KCN.CuCNS + \frac{1}{2}H_2O$, erhält man in besserer Ausbeute, wenn man Kupfercyanür (1 Mol.) in KCN (2 Mol.) löst, Kupferrhodanid (1 Mol.) zufügt und zur Kristallisation eindampft. Farblose, in W. ll. Nadeln. Durch Lösen von Kupfercyanür in sehr konz. wäss. Lsgg. von K- bzw. (NH_4)-Rhodanid erhielt Vf. noch die beiden *Salze* $2CuCN.3KSCN$, lange, rhombische, farblose Tafeln, $2CuCN.3(NH_4)S.CN$, farblose, rhombische Tafeln. Das K-Salz ist unverändert haltbar, das (NH_4)-Salz wird an der Luft trübe und undurchsichtig. Von diesen beiden Salzen sind die von Hülsberg ausgeführten kristallogr. Bestimmungen mitgeteilt. *Tr.*

Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm. Über Thiocarbamidverbindungen des Kupfers. — Vgl. diesen JB., S. 249. *Bdl.*

Volkmar Kohlschütter. Über Thiocarbamidverbindungen des Kupfers. — Vgl. diesen JB., S. 250. *Bdl.*

Gustav Kroupa. Cuprosilicium (Siliciumkupfer[3]). — Das Siliciumkupfer wurde schon im Jahre 1857 von Deville und Caron durch Schmelzen von Kupfer mit Kieselfluorkalium und Natrium dargestellt und zur Herstellung von Geschützen und anderen Gegenständen empfohlen. Über den Vorgang bei der Darstellung des Cuprosiliciums mit Hilfe des elektrischen Stroms liegen bisher keine sicheren Angaben vor, doch dürfte die Reduktion des Kupferoxyds im elektrischen Ofen ähnlich wie beim Ferrosilicium stattfinden. Das Cuprosilicium wird heute bereits von mehreren Werken dargestellt, in Deutschland von der Fabrik elektrometallurgischer Fabriken in Frankfurt a. M., von welcher ein Cuprosilicium in mehreren und durch den Siliciumgehalt

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 34, 453—454. — [2] Daselbst 37, 407—410. — [3] Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 51, 285—287.

(10, 15, 30 und 35 Proz. Si) unterschiedlichen Sorten auf den Markt gebracht wird. Die Legierung soll statt des Phosphorkupfers als reinigendes und desoxydierendes Mittel verwendet werden, z. B. bei der Reinigung des Kupfers von schädlichen Sauerstoffverbindungen des Sb und As und von CuO. Der Zusatz von Siliciumkupfer darf aber nicht ohne weiteres erfolgen, da sonst auch die Reduktion gewisser Oxyde und Salze, welche die Qualität des Kupfers vermindern würde, eintreten würde, weshalb es sich empfiehlt, vorher eine Analyse des Kupfers vorzunehmen. Um ein Produkt von größerer Härte zu erhalten, muß ein Überschuß des Reduktionsmittels benutzt werden, damit das überschüssige Silicium in das Kupfer übergeht. Ein kleiner Siliciumgehalt, bis etwa 0,1 Proz., macht das Kupfer für die Herstellung von Telephondrähten und für andere Stromleitungszwecke geeignet. Die Kupfersilicide bilden auch einen vorteilhaften Zusatz zu Kupferzinklegierungen und Kupferzinnbronzen, weil dadurch die Elastizität derselben vermehrt wird. Ein Zusatz der Legierung zu Aluminiumbronzen verändert gewisse physikalische Eigenschaften derselben in vorteilhafter Weise. *Dz.*

P. Lebeau. Über die Gleichgewichte zwischen Kupfer, Silicium und Mangan und über die Mangansiliciumverbindung Si_2Mn[1]). — Vf. haben einige Legierungen zwischen Cu und Si und Mn und Si näher untersucht. Für Kupfer ergab sich die Verb. $SiCu_2$, für Mn die drei Verbb. $SiMn_2$, SiMn, Si_2Mn. Diese kristallisieren meist in feinen Kristallen. *Kfm.*

Max Gröger. Über Kupferchromat[2]). — Versuche, die ausgeführt wurden, um die ursprüngliche Zus. des beim Vermischen eines Chromates mit einem Kupfersalz auftretenden Niederschlages zu ermitteln, ergaben eine auffallende Verschiedenheit im Verhalten von Kupferchlorid und -sulfat gegenüber Kaliumchromat sowie von Kalium-, Ammonium- und Natriumchromat gegenüber Kupferchlorid. $CuCl_2 + K_2CrO_4$. Mischt man Lsgg. dieser beiden Salze, so entsteht anfangs ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag, der sich in Berührung mit der Flüssigkeit bei einem Chloridüberschuß allmählich dunkelrot färbt und kristallinisch wird, während er bei Chromatüberschuß amorph bleibt. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Nach der Analyse stellt er ein basisches *Kaliumkupferchromat* dar von der Zus. $4CuO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$. Das Salz besteht aus dünnen, vierseitigen Prismen. Die Konz. der zur Fällung verwendeten Lsgg. hat zwar einen bedeutenden Einfluß auf die Geschwindigkeit des Kristallinischwerdens, nicht aber auf die Zus. des kristallisierten Niederschlages. Durch kochendes Wasser wird das Salz rasch zersetzt und es hinterbleibt ein flockiger Niederschlag $3CuO.CrO_3.2H_2O$. — $CuSO_4 + K_2CrO_4$. Auch beim Vermischen dieser beiden Salze wird der amorphe, rotbraune Niederschlag beim Überschuß des Cu-Salzes kristallinisch, während er bei Chromatüberschuß amorph bleibt. Nach den Analysen ist der ursprüngliche amorphe Niederschlag viel chromsäurereicher als der kristallinische. Das Salz stellt eine einheitliche Substanz dar, die 14,72 Proz. SO_3 enthält. Die Konz. der zur Fällung benutzten Kupfer-

[1]) Compt. rend. **136**, 231—233. — [2]) Monatsh. Chem. **24**, 483—497.

sulfatlösung hat auf die Zus. des basischen Kaliumkupfersulfatochromates großen Einfluß, indem die Menge der in die Verb. eintretenden H_2SO_4 mit der Konz. der $CuSO_4$-Lsg. zunimmt. Die aus K_2CrO_4-Überschuß gefällten amorphen, braunen Niederschläge entsprechen in ihrer Zus. der aus $CuCl_2$ in gleicher Weise dargestellten. — Na_2CrO_4 gibt mit $CuCl_2$ einen grünlich braungelben Niederschlag von der Zus. $2Cu(OH)_2 . CuCrO_4$, ein basisches Kupferchromat, welches in der Mutterlauge in ein lebhaft braun gefärbtes, chromsäurereicheres, basisches Kupferchromat übergeht, das bei vollständigem Auswaschen die aufgenommene Chromsäure unter Rückbildung der ursprünglichen Verb. wieder verliert. — $(NH_4)_2CrO_4$ liefert mit $CuCl_2$ Ammoniumniederschläge, die nicht kristallinisch werden und sich beim Auswaschen zersetzen. *Op.*

O. Boudouard. Die Legierungen des Kupfers und Magnesiums [1]). — Schmilzt man Kupfer mit Magnesium, so erhält man rotgelbe bis goldgelbe Legierungen, die sich leicht oxydieren und sehr spröde sind. Die Legierungen, die unter 75 Proz. Cu enthalten, schmelzen unter 600°. Bis zu einem Gehalt von 70 Proz. Cu behalten sie die weiße Farbe, bei höherem Gehalt geht diese allmählich in gelb über. Bis 10 Proz. Cu-Gehalt ist das Magnesium noch geschmeidig, über 10 Proz. wird es immer spröder bis 10 Proz. Cu; von da ab vermindert sich die Brüchigkeit. Die Legierungen haben sehr viel Ähnlichkeit mit den CuAl-Legierungen. Mikroskopisch untersucht, zeigen die Legierungen Eigentümlichkeiten bezüglich der Farbe, woraus sich auf die drei Verb. Cu_2Mg, $CuMg$, $CuMg_2$ schließen läßt. Um diese Verbindungen zu trennen, sind sehr verd. Säuren anzuwenden. Sie haben nahezu die theoretische Zus. *Kfm.*

W. Louguinine und A. Schukareff. Thermische Untersuchungen über Kupferaluminiumlegierungen [2]). — Die Vff. haben folgende Legierungen untersucht: Cu_3Al, Cu_2Al, Cu_3Al_2, $CuAl$, Cu_2Al_3, $CuAl_2$. Trotz der großen äußerlichen Ähnlichkeit unterscheiden sich diese Verb. sehr in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften; besonders der Unterschied der spezifischen Wärme ist bemerkenswert. *Kfm.*

P. Denso. Beitrag zur Kenntnis der Kupfer-Cadmiumverbindungen [3]). — Um die aus geschmolzenem Cd sich abscheidende Cd-Cu-Verb. zu bestimmen, löste Vf. Cu in geschm. Cd. Der Cu-Gehalt der Schmelze schwankte zwischen 1 und 20 Proz. Die Legierung ist silberweiß und von kristallinischer Struktur. Starke Säuren, die Cu nicht angreifen, hinterlassen nur fein verteiltes Cu. 5%ige, unter Luftabschluß wirkende HCl hinterläßt met. glänzende Kristallflitter nach 8 wöchentlicher Einw. Cu-Cd-Legierungen isoliert man auch leicht, wenn man sie in Plattenform in schwach saurer oder neutr. $CdSO_4$-Lsg. bei geringer Stromdichte als Anoden in Lsg. führt. Zur Analyse der Legierungen braucht Vf. die Elektroanalyse, oder Cd wurde aus der sich bei Übergießen mit HCl bildenden H-Menge bestimmt. Es ergab sich, daß die Legierung eine Verb. $CuCd_3$ enthält. *Kfm.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 629—633; Compt. rend. **136**, 1327—1329. — [2]) Arch. ph. nat. [4] **15**, 49—77. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 135—137.

Quecksilber.

W. Kurbatoff. Über die Verdampfungswärme des Quecksilbers [1]). — Da die Methode, welche Person zur Bestimmung der Verdampfungswärme eingeschlagen hat, nach Vf. keine zuverlässige ist, so hat Vf. zur Best. der latenten Verdampfungswärme die Mischungsmethode gewählt. Es ergaben sich 67,8 Cal. und für Troutons Konstante 21,5. Das Hg ist im fl. Zustande bei der Temp. des Siedens nicht assoziiert, der Dampf hat fast die theoretische Dichte. Die Wärmekapazität des Hg nimmt bis 250° ab, um nach der Siedetemp. wieder zuzunehmen. *Tr.*

N. A. Puschin. Über die Legierungen des Quecksilbers [2]). — Diese sehr umfangreiche Arbeit befaßt sich mit der chem. Natur der Legierungen des Hg mit den Schwermetallen und bezweckt die versch. sich widersprechenden Angaben, die sich hierüber in der Literatur vorfinden, zu klären. Geprüft wurde zunächst die Schmelzbarkeit der Legierungen des Hg mit Zn, Cd, Bi, Pb und Sn, ferner ihre Mikrostruktur und schließlich ihre elektromotorische Kraft. Es zeigte sich, daß die Schmelzkurven keinen Anhalt für die Existenz irgend welcher best. chem. Verbb. zwischen Hg und den genannten Metallen geben, daß sie sogar im Gegenteil nach allem, was über die Schmelzbarkeit der Legierungen bekannt ist, darauf hinweisen, daß Hg entgegen früheren Behauptungen, nicht chem. Verbb., sondern mit Zn und Bi mechanische Gemische, mit Cd, Pb und Sn hingegen feste Lsgg. bildet. Eine Kontrolle für die eben besprochenen Folgerungen lieferte auch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Hg-Legierungen mit Zn, Cd, Bi, Pb, Sn und Cu, die nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode ermittelt wurde. Die eine Elektrode bestand stets aus einem Metall mit größerem Potential, die andere aus einer Lsg. desselben mit Hg. Als Elektrolyt kam eine Salzlsg. des Metalls mit höherem Potential zur Anwendung. Die Resultate sind tabellarisch und auch graphisch zusammengestellt. Es ergibt sich hieraus, daß Bi und Hg weder bestimmte chem. Verbb., noch feste Lsgg. geben. Die Zinnlegg. haben insgesamt ein allerdings um weniges, doch aber konstant kleineres Potential als reines Sn. Beim Erhärten der Leg. scheint daher Sn nicht unbedingt in freiem Zustande ausgeschieden zu werden. Bei Cd beobachtet man eine ununterbrochene, mit zunehmendem Hg-Gehalte allmählich steigende Potentialabnahme. Es bildet vermutlich Cd mit Hg feste Lsgg. Analog verhält sich die Pb-Hg-Leg. Vf. führt versch. Gründe an, weshalb er nicht an die Existenz des von G. Fay und E. North angenommenen Pb_2Hg glaubt. Die Struktur der Hg-Legg. von Zn, Pb, Bi, Cd und Sn ist im allgemeinen derjenigen der reinen Metalle ähnlich und läßt Zweifel an der Existenz best. chem. Verbb. aufkommen. Die Ergebnisse aber der mikroskop. Untersuchung sowie die Erstarrungskurven und die elektromotorischen Kräfte zwingen zu dem Schlusse, daß die Amalgame der schweren Metalle der Bildung von festen Lsgg. oder isomorphen Gemischen entsprechen; die An-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 104—108. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 201—254.

nahme von der Existenz best. chem. Verbb. besitzt keine experimentelle Grundlage. *Tr.*

N. Tarugi. Reaktion von Persulfaten auf metallisches Quecksilber [1]). — Das genannte Metall wird vom Persulfat sowohl in neutraler als auch in saurer und alkalischer Lsg. angegriffen. Besonders lebhaft reagiert auf Hg Ammoniumpersulfat in ammoniakal. Lsg. Man erhält, wenn man bei der-Rk. die Temp. 60° nicht überschreitet und dann abkühlt, nach vollendeter Umsetzung weiße Kristalle einer Verb. $Hg(NH_4)S_2O_8 . 2NH_3$. Durch Wasser wird die Verb. verändert, sie ist unlöslich in HNO_3 und H_2SO_4, löslich in HCl, Guajactinktur färbt sie in der Wärme. Mit H_2O tritt folgende Umsetzung ein: $(NH_4)Hg . S_2O_8 . 2NH_3 + H_2O = (NH_4)Hg . SO_5 + (NH_4)_2SO_4$. Man erhält das Quecksilberammonsalz der Caroschen Säure, das Guajactinktur schon in der Kälte augenblicklich blau färbt. Hat man die kristallinische Masse des Quecksilberammoniumpersulfats von der ammoniakalischen Fl. getrennt und letztere mit H_2O versetzt, so erhält man noch eine weiße, unlösliche, amorphe Verb., die Vf. für ein basisches Ammoniumquecksilbersulfat, $2(NH_4 . Hg . SO_4) . 2NH_3 . 3Hg_2O$, hält. Dieses Salz löst sich nur in HCl, ist unlöslich in HNO_3 und H_2SO_4. Behandelt man die schwarze Amidoverb., die man beim Alkalischmachen von Hg_2Cl_2, das in H_2O suspendiert ist, mit NH_3 erhält, mit einer ammoniakalischen Lsg. von Ammoniumpersulfat, so löst sich die ganze Masse unter Erwärmung und nach dem Erkalten setzt sich eine nadelförmige kristallinische Masse ab, die mit dem *Mercurammoniumpersulfat*, $(NH_4)Hg . S_2O_8 . 2NH_3$, identisch ist. Vf. verweist schließlich darauf, daß diese Rk. auch vom Standpunkte der physiologischen Chemie von Interesse ist. *Tr.*

Franz M. Litterscheid. Über eine gewichts- und maßanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilbers [2]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um eine neue gewichtsanalytische und maßanalytische Methode, der eine kompl. Hg-Verb., das *Dimercuriammoniumchromat*, $(NHg_2)_2CrO_4 + 2H_2O$, zugrunde gelegt ist. Nach Hirzel entsteht beim Kochen von HgO mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$-Lsg. ein orangerotes Pulver, das beim Digerieren mit wässerigem NH_3 zu obiger Verb. sich umsetzt. Dieselbe Verb. entsteht auch auf einfacherem Wege, wenn man zu einer mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. im Überschuß versetzten $HgCl_2$-Lsg. in der Kälte NH_3 bis zur deutlich alkal. Rk. zufügt. Es handelt sich in dieser citronengelben Verb. um eine komplexe Ammoniakverb. mit dem Kation Hg_2N, die in H_2O als unlöslich sich erweist. Feucht wird sie von verd. HCl leicht, trocken nur wenig gelöst. Als die obige Verb. durch Umrühren einer ammoniakalisch gemachten Mischung von $HgCl_2$ und $K_2Cr_2O_7$ abgeschieden und auf einem tarierten Filter gewogen wurde, ergaben sich bei der quantitativen Bestimmung Diff. von 0,24 bis 0,42 Proz. Man kann den Niederschlag, der allerdings beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzt, in Cr_2O_3 unter gewissen Vorsichtsmaßregeln überführen, doch ist auch eine solche Bestimmungsmethode mit großen Fehlern behaftet. Maßanalytisch kann man auf jodometrischem Wege das Hg bestimmen, wenn man obige Verb. mit übersch. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. bei Ggw. von 10%igen NH_3 fällt und den Überschuß der $K_2Cr_2O_7$-Lsg.

[1]) Gazz. chim. ital. 33, I, 127—133. — [2]) Arch. Pharm. 241, 306—313.

nach 3- bis 6 stündigem Stehen in einem aliquoten Teile des Filtrates in bekannter Weise bestimmt. *Tr.*

Charles J. Pretzfeld. Die gewichtsanalytische Bestimmung von Quecksilber und seine Trennung von Arsen, Antimon und Kupfer [1]). — Vf. hat zunächst die versch. Methoden zur Hg-Bestimmung auf ihre Genauigkeit geprüft. Von den gewichtsanalytischen Methoden gaben befriedigende Resultate zunächst die Methode von Vanino und Treubert, wenn man sie so modifiziert, daß man zur Hg-Lsg. erst unterphosphorige Säure gibt und dann erst nach dem Umrühren NaCl zufügt. Führt man die Methode von Rose in derselben Weise aus, wie die vorgenannte Methode, nur mit dem Unterschiede, daß man als reduzierendes Agens phosphorige Säure verwendet, so erhält man gleichfalls genaue Resultate. Auch als Arsenat läßt sich Hg bestimmen. Zu diesem Zwecke gibt man zu der Quecksilbernitratlsg. eine gesättigte Lsg. von Natriumarseniat im Überschuß, läßt einige Stunden stehen und wägt dann den gesammelten Niederschlag auf einem tarierten Filter. Genau sind auch die Resultate bei der elektrolytischen Bestimmung des Hg sowohl aus CNK-Lsg., als auch aus einer Lsg. des Doppelsulfides von HgS und K_2S. Von den vier oben angeführten Wegen sind die ersten drei bei Chlorid von Hg nicht anwendbar; im ersten und zweiten Fall sind die Resultate zu niedrig, im dritten Fall versagt die Fällung ganz. Die Fällung als HgS ist einer allgemeinen Anwendung fähig; es gibt jedoch diese Methode infolge S-Beimengung leicht zu hohe Resultate. Zur Trennung läßt sie sich gut verwerten, zumal HgS leicht gelöst und dann die Lsg. elektrolysiert werden kann. Zur Trennung des Hg von As, Sb und Cu verwendet Vf. Weinsäure und CNK; sie ist so vollständiger und genauer als mittels Schwefelammon. Man gibt zu der Lsg. eine gesättigte Lsg. von Weinsäure, dann unter Umrühren CNK-Lsg. und sättigt dann mit H_2S, wodurch nur HgS gefällt wird. Letzteres wurde dann gelöst und elektrolytisch bestimmt. Zinn ließ sich auf diese Weise von Hg nicht trennen. Vf. hat ferner versch. Methoden zur Hg-Bestimmung im Zinnober geprüft. Ein Material, das nach Smith und Wallace [2]) 16 Proz. Hg enthielt, gab z. B. nach Chisms [3]) Methode, die mit versch. Abänderungen ausgeführt wurde, nur 13,68 bis 15,35 Proz. Als Zinnober mit Fe aus einer Glasretorte destilliert und das Destillat in verd. HCl aufgefangen und das Hg nach wiederholter HCl-Behandlung gewogen wurde, ergab sich 15,47 bis 15,61 Proz. Hg. Bei Erzen mit niedrigem Hg-Gehalte wie Tetraëdrit ergab die Methode von Chism gute Resultate. Bei Gemischen von Zinnober und Tetraëdrit hat Vf. auch die Weinsäure-Cyankaliummethode mit gutem Erfolge angewandt. *Tr.*

Launcelot W. Andrews. Die volumetrische Bestimmung von Quecksilber und von Cyanwasserstoffsäure [4]). — Vf. hat die Umsetzung $HgCl_2 + 2\,HCN = Hg(CN)_2 + 2\,HCl$ zur acidimetrischen Bestimmung des Hg und der HCN verwertet. Zur Bestimmung von HCN und Cyaniden benutzt Vf. außer $^1/_{10}$ n HCl und KOH eine $HgCl_2$-Lsg., die 40 g reines Salz im Liter enthält, sowie eine ges. Lsg. von p-Nitro-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 198—209. — [2]) Daselbst 18, 169. — [3]) Trans. Amer. I. M. E. 28, 148. — [4]) Amer. Chem. J. 30, 187—193.

phenol in H_2O. Bei der Titration fügt man zu der Lsg. von HCN oder Cyanid, die so verdünnt ist, daß sie nicht mehr als 1 Proz. HCN enthält, zwei Tropfen des obigen Indikators und gibt HCl hinzu, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Jetzt wird soviel KOH zugefügt, daß eine hellgelbe Färbung entsteht; man fügt dann überschüss. $HgCl_2$-Lsg. hinzu und läßt nach dem Umrühren bei gew. Temp. 1 Std. stehen. Alsdann titriert man mit $^1/_{10}$ n KOH. Zur Hg-Bestimmung braucht man eine annähernd normale Lsg. von HCN, die gegen p-Nitrophenol neutral ist. Eine solche bereitet man sich, indem man 68 bis 80 g CNK in 500 ccm H_2O löst, mit einer gesättigten Lsg. von 5 g $BaCl_2$ versetzt, von den Carbonaten filtriert und das Filtrat in Ggw. von Nitrophenol mit verd. H_2SO_4 versetzt, bis die gelbe Farbe blaß wird. Zum Schluß neutralisiert man mit $^1/_{10}$ n HCl und füllt auf 1 l auf. Bei der Bestimmung selbst muß Hg als Chlorid oder Bromid zugegen sein, zu Nitrat fügt man etwas NaCl, organische Säuren dürfen nicht anwesend sein. Man macht dann die Lsg. mit Hilfe von Nitrophenol und HCl neutral, fügt einen Überschuß der CNK-Lsg. hinzu, läßt mindestens 1 Std. stehen und titriert die HCl dann mit KOH. Ein großer Überschuß an HCN-Lsg. ist zu vermeiden. Um zu erkennen, ob die Menge genügend war, fügt man nach Ende der Titration einige Tropfen noch hinzu, was, im Falle die Menge unzureichend gewesen wäre, eine Zerstörung der gelben Färbung zur Folge hätte. Die Methode gibt bessere Resultate als diejenige von Vitali. *Tr.*

E. Rupp. Über die Titrimetrie von Mercuro- und von Mercuro-Mercurisalzlösungen [1]). — Mercurisalze sind, das Chlorid ausgenommen, gleich Ag mit Rhodanammonlsg. direkt titrierbar. Vf. versuchte nun auch Mercurosalze in stark salpeters. Lsg. unter Zusatz von Eisenalaunlsg. mit Rhodanammon zu bestimmen. Der Erfolg blieb aus, da die Umsetzung in folgendem Sinne verlief: $(HgNO_3)_2 + 2NH_4CNS = Hg + Hg(CNS)_2 + 2NH_4NO_3$. Es wurde deshalb Mercuronitrat mit konz. HNO_3 in einem gut schließenden Stöpselglase zur Vermeidung einer Verflüchtigung von Mercuronitrat, $^1/_2$ Std. bei Wasserbadtemp. erhitzt und nach der Beseitigung von N_2O_3 durch $^1/_2$ stündiges Luftdurchleiten unter Zusatz von 5 ccm einer 10 %igen Eisenalaunlsg. mittels $^1/_{10}$ n Rhodanlsg. bis zur Endrk. titriert. Durch Kombination der vom Vf. an anderer Stelle [2]) beschriebenen Jodatbestimmung von $Hg^{\cdot} + Hg^{\cdot\cdot}$ mit einer Bestimmung von $Hg^{\cdot\cdot}$ mittels Rhodan nach erfolgter Oxydation, hat Vf. die in einer Hg-Lsg. enthaltenen Mengen von Mercuro- und Mercuriionen bestimmt. Bei der Summenbestimmung von Mercuro- und Mercuriverbb. gibt man zu 5 ccm einer solchen mäßig sauren Lsg. 25 ccm JO_2OK-Lsg. von bek. J-Gehalt, verdünnt auf 100 ccm und mißt nach 3 stündigem Stehen in einem Teile des als Hg-frei erkannten Filtrates den Alkalijodatüberschuß zurück. Eine weitere Probe des Hg-Salzgemisches wird im Stöpselglas mit konz. HNO_3 oxydiert und dann in obiger Weise titriert. *Tr.*

E. Rupp. Über eine Titration von Hydrargyrum praecipitatum alb. [3]). — Zur Ausführung dieser Analyse werden 0,2 g Präcipitat in

[1]) Arch. Pharm. **241**, 444—446. — [2]) Dieser JB., S. 276. — [3]) Arch. Pharm. **241**, 447—448.

einem lose verschlossenen Kochkölbchen mit 25 ccm 25 %iger HNO_3 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. $HgCl(NH_2) + 3 HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + HCl$. Um die der Hg-Titration ungünstige HCl zu vermeiden, gibt man 10 ccm $^1/_{10}$ n-Ag-Lsg. hinzu, spült mit etwas Wasser nach, erhitzt nochmals 10 Min., um eine bessere HCl-Abscheidung zu erreichen und titriert schließlich nach Zusatz von Eisenalaun mit $^1/_{10}$ Rhodanlsg. $Hg(NO_3)_2 + 2 NH_4CNS = Hg(CNS)_2 + 2 NH_4NO_3$; $AgNO_3 + NH_4CNS = AgCNS + NH_4NO_3$. Es resultiert also die Rhodanverbrauchsmenge aus der im Untersuchungsmaterial vorhanden gewesenen Hg- und Cl-Menge. Der Rhodanverbrauch für Hg ist direkt proportional dem Hg, bei Cl ist er umgekehrt proportional, denn je mehr Cl vorhanden ist, um so weniger zurücktitrierbares $AgNO_3$ bleibt im Überschuß. In der Praxis dürfte für obige Gewichtsmenge der zu fordernde Rhodanverbrauch auf 17,7 bis 18,0 ccm festzulegen sein. *Tr.*

E. Rupp und A. Schiedt. Über eine jodometrische Gehaltsbestimmung von Hydrargyrum cyanatum [1]). — Da $KCN + J_2 = KJ + JCN$, so glaubte Vf. auch $Hg(CN)_2$ mit Jodlsg. titrieren zu können. Stärkelsg. ließ sich jedoch hierbei nicht als Indikator verwenden, da JCN, ähnlich wie J, auf diese reagiert. Zusatz von $CHCl_3$ erwies sich ebenfalls nicht als brauchbar, da JCN infolge einer gelblichen Färbung den Rk.-Endpunkt erschwert. Als $Hg(CN)_2$ mit $NaHCO_3$ und Jodlsg. bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt wurden, zeigten die Resultate infolge des diffusen Endpunktes zu niedrige Werte. Es wurde schließlich die Cyanidlsg. mit $NaHCO_3$ und übersch. Jod versetzt, mit HCl angesäuert ($JCN + HJ = HCN + J_2$) und dann unter Zusatz von Stärke titriert. Hierbei wurde jedoch die ganze ursprünglich zugesetzte J-Menge gefunden, es entsteht also aus HgJ_2 das wenig dissoziierte $HgCl_2$. Man kann jedoch die Unterwerte der erst angegebenen Titration kompensieren, wenn man eine zweite Titration in umgekehrter Weise vornimmt. Titriert man eine Jodlsg. mit $NaHCO_3$ und obiger $Hg(CN)_2$-Lsg. bis auf einen schwach gelblichen Ton, so erhält man zu hohe Resultate, so daß die Fehler zweier in umgekehrter Weise ausgeführter Titrationen sich annähernd aufheben, wenn man beide Male annähernd gleiche Mengen aufeinander reagieren läßt. *Tr.*

C. Montanari. Industrielle Quecksilberbestimmung in zinnoberarmen Mineralien nach der Methode von J. Personne [2]). — Obgleich diese Methode nach Fresenius leicht zu hohe Resultate gibt, so ist sie doch bei technischen Analysen zu empfehlen, da sie bei genügend genauen Resultaten rasch sich ausführen läßt. Sind die Erze sehr arm an Hg, so wird die von Rivot empfohlene Methode sehr umständlich und zeitraubend. Vf. hat deshalb die Methode etwas modifiziert. Der zum Auflösen dienende Kolben ist mit einem langen Rohre verbunden, dessen oberer umgebogener Teil in einem birnenförmigen Gefäße endet und in ein Reagenzglas eintaucht, das mit Wasser beschickt ist. Das Mineral wird im Kolben mittels Königswasser gelöst. Die Lsg. wird dann mit dem vorgelegten Wasser vereinigt, der größte Teil der Säure mit $NaOH$ gesättigt und das Hg mit H_2S als HgS gefällt. Der Nieder-

[1]) Arch. Pharm. **241**, 328—330. — [2]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 155—160.

schlag wird hierauf in möglichst wenig Königswasser gelöst, der Säureüberschuß mit NaOH gesättigt und nach dem Verdünnen das Hg mit JK bestimmt. Die so modifizierte Methode gab höhere Resultate als diejenige, welche Rivot vorschlägt, doch stimmten diese Resultate ziemlich genau mit denjenigen überein, die nach der Methode von Personne erhalten wurden. Die Destillationsmethode von Rose, Erdmann und Marchand mit Kalk gab die besten Resultate, dieselben sind etwas niedriger als diejenigen, welche nach dem vom Vf. modifizierten Verfahren erhalten wurden. *Tr.*

M. Oppenheim. Zum Nachweis des Quecksilbers im Harn [1]). — Vf. äußert sich, da in einer Mitteilung von Schumacher und Jung [2]) wiederholt auf eine von ihm publizierte Arbeit hingewiesen worden ist, über die Jollessche Methode, die er für den Hg-Nachweis sowohl für einfach in der Ausführung, als auch für sehr empfindlich und zuverlässig hält. Bezüglich der Empfindlichkeit teilt er mit, daß es in seiner früheren Arbeit statt mg heißen muß 0,000066 g Hg in 100 ccm. Einen grauschwarzen Niederschlag von Hg habe Vf. nie beobachtet, doch habe er kein Urteil über den Wert der Methode zur quantitativen Hg-Bestimmung. Zum Schluß beschreibt Vf. nochmals, in welcher Weise er den qualitativen Nachweis des Hg im Harn nach der Jollesschen Methode ausführt. *Tr.*

W. Müller-Erzbach. Ein Unterschied im Verhalten von rotem und gelbem Quecksilberoxyd [3]). — Veranlaßt durch Mitteilungen, die von seiten K. Schicks [4]) über die beiden Oxyde gemacht sind und nach denen in Übereinstimmung mit Ostwalds Annahme nur eine versch. Korngröße den beiden Oxyden zugeschrieben wird, teilt Vf. ältere Verss. von sich über diese Oxyde mit. Nach diesen wird rotes HgO durch H bei 230° reduziert, bei 220° erkennt man noch eine Einw., bei 200° ist die Einw. aufgehoben. Im Gegensatze hierzu wird gelbes HgO nach durchschnittlicher Beobachtung schon bei 127° zu Metall reduziert. Beide Oxyde wurden bei diesen Verss. in pulv. Form verwendet. In geringem Grade zeigen die beiden Oxyde auch Abweichungen in ihrem elektr. Verhalten. Vf. möchte daher vorläufig diese beiden Oxyde noch für verschiedenartig ansehen. *Tr.*

Eugene P. Schoch. Die roten und die gelben Mercurioxyde und die Mercurioxychloride [5]). — Bekanntlich zeigen das rote und das gelbe HgO in gewisser Beziehung ein versch. Verhalten, und man hat deshalb die Oxyde früher für wesentlich verschieden erklärt, während neuere Untersuchungen die beiden Oxyde für identisch bezeichnen. Vf. hat nun diesen Gegenstand von neuem geprüft und kommt dabei zu folgenden Resultaten: Gelbes, gefälltes, gewaschenes und bei gew. Temp. getrocknetes HgO ist kristallinisch und bildet, bei sehr starker Vergrößerung besehen, quadratische Tafeln, zeigt also eine ganz verschiedene Kristallform vom roten HgO. Die Kristalle des gelben Oxyds wachsen, wenn sie bei gew. Temperatur mit der Fällungsfl. oder mit NaCl- bzw. KCl-Lsg. in Berührung bleiben, indem die Farbe von hellgelb nach

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 431—433. — [2]) Daselbst 41, 461. — [3]) Physik. Zeitschr. 4, 517—518. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 155. — [5]) Amer. Chem. J. 29, 319—340.

orange sich ändert und nach einigen Wochen rot wird. Die quadratischen Kristalle sind somit bei gew. Temp. beständig. Werden hingegen dieselben in wässerigen Salzlsgg. erhitzt, so wandeln sie sich in die prismatische Form des roten Oxyds um. Völlig tritt die Umwandlung ein, wenn ein wenig der Substanz in einer 10 %igen Lsg. von NaCl, KCl, NaBr oder KBr suspendiert, 1 Std. lang erhitzt wird. Erhitzt man Proben des gelben Oxyds bei Tempp. von 250 bis 600° C in Perioden von 8 bis 24 Std., so erhält man die prismatische rote Form. Die in obiger Weise durch Umwandlung erhaltenen prismatischen Kristalle sind identisch mit den roten Oxydkristallen. Hiernach erscheint es, daß HgO in zwei krist. Formen auftritt, von denen die eine bei gew. Temp. durch Fällung sich bildet, die andere aber bei allen Bereitungen bei höherer Temp. auftritt. Die Annahme, daß das gelbe Oxyd ein Hydroxyd sein kann, was zwar schon von Siewert widerlegt ist, hat Vf. gleichfalls experimentell geprüft und kommt er zu demselben Resultat, daß beide Oxyde dieselbe Zus. besitzen. Dichtebestimmungen ließen an beiden Kristallformen wesentliche Unterschiede nicht erkennen. Vf. hat schließlich auch die Dissoziationstension an beiden Oxyden bestimmt. Es war anzunehmen, daß diejenige des gelben größer war als diejenige des roten Oxyds, was durch den Vers. bestätigt wurde. Vf. zeigt ferner, daß, wenn Oxychloride, deren er 10 dargestellt und im zweiten Teile der Arbeit beschrieben hat, mit NaOH bei gewöhnlicher Temp. behandelt werden, man zu einem Oxyd gelangt, das quadratische Tafeln aufweist. War zur Zerlegung solcher Oxychloride Hitze nötig, so entstanden prismatische Kristalle. Die Oxychloride wurden nach Thümmel[1]) bereitet. Vf. erhielt ein Trimercuroxychlorid, $2\,HgCl_2 . HgO$, und je drei Isomere von Trimercurdioxychloriden, $HgCl_2 . 2\,HgO$, Tetramercurtrioxychloriden, $HgCl_2 . 3\,HgO$ und Pentamercurtetraoxychloriden, $HgCl_2 . 4\,HgO$. Um bei $HgCl_2 . 2\,HgO$ die rote Modifik. zu erhalten, muß man in schwach saurer, zur Bereitung der schwarzen Modifik. in schwach alkal. Fl. arbeiten. Die Dichten dieser beiden Modifikk. sind verschieden (8,16 bzw. 8,53). Vf. macht noch genauere Angaben über die versch. Oxychloride, die teilweise eine Ergänzung zu Thümmels Arbeit sind. Beim Schmelzen von HgO mit $HgCl_2$ zeigte sich schließlich, daß entweder $HgCl_2 . 2\,HgO$ oder $HgCl_2 . 4\,HgO$ oder Gemische entstanden. *Tr.*

H. Ley und K. Schaefer. Untersuchungen über die Dissoziation von Schwermetallsalzen. I. Über Quecksilberstickstoffsalze[2]). — Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von Quecksilberstickstoffsalzen, wie Mercuriamiden und -imiden, von denen manche nur eine geringe Ionenkonz. aufweisen. Solche Stoffe zeigen große Beständigkeit, zeigen in wässeriger Lsg. auch bei höherer Temp. keine Hydrolyse, lassen aber in solchen Lsgg. wenn auch schwache, so doch deutlich alkalische Rk. erkennen. Es wurde nun von Vff. die Zerlegung einiger Hg-Stickstoffsalze durch stärkere Säuren studiert. So erfolgt die Zerlegung des Mercurisuccinimids durch HCl stufenweise und führt zur Bildung des Salzes $Cl . Hg . NC_4O_2H_2$. Dieses Salz läßt sich auch erhalten, wenn man $HgCl_2$ mit Succinimid in konz. Lsg. versetzt und

---

[1]) Arch. Pharm. 227, 589; vgl. JB. f. 1889, S. 566. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 690—704.

dann die Säure abstumpft. In den meisten Fällen wurde daher $HgCl_2$ durch das Säureamid bzw. -imid zerlegt. Die Resultate dieser Zerlegungen des $HgCl_2$, die mit wechselnden Mengen Succinimid bei versch. Verdünnungen ausgeführt wurden, sind in Tabellen zusammengestellt. Die Rkk. $HgCl_2 + HN \rightleftarrows HgClN + HCl$; $HgClN + HCl \rightleftarrows HgCl_2 + HN$ führen zu demselben Gleichgewichtszustande, der in beiden Fällen unmeßbar rasch eintritt. Ein solcher Gleichgewichtszustand mußte sich durch die Bestimmung der Löslichkeit des $HgCl_2$ in einer Lsg. von Mercurisuccinimid ermitteln lassen. Es wurden die Temp.-Koëffizienten der Leitfähigkeit des Systems $^1/_{32}$ n-Succinimid + $^1/_{64}$ n-$HgCl_2$ bestimmt. Bei $HgBr_2$ ist die Leitfähigkeit geringer, bei $Hg(NO_3)_2$ stärker, wenn man diese Salze mit Succinimid zerlegt. In analoger Weise wurde die Zersetzung des $HgCl_2$ durch die Amide der ersten vier Fettsäuren, ferner durch $CH_2ClCONH_2$, $CH_3CONHCH_2C_6H_5$, $CNCH_2CONH_2$, $CO(NH_2)_2$, Succinimid und Camphersäureïmid untersucht. Bei Untersuchung von Harnstoff und einigen harnstoffartigen Körpern ergab sich völlige Analogie mit den Säureamiden. Im Gegensatz zu den Säureamiden zerlegen die Imide $HgCl_2$ weit stärker. $Hg(CN)_2$ wird durch HCl fast gar nicht, durch HNO_3 überhaupt nicht zerlegt. Vff. glauben deshalb, da $Hg(CN)_2$ aus der Reihe der Imidoverbb. sich herauslöst, daß hier keine N-, sondern C-Bindung vorliegt. *Tr.*

H. W. Foote. Über Quecksilberdoppelchloride. — Vgl. diesen JB., S. 255. *Bdl.*

Hermann Großmann. Über komplexe Quecksilbersalze. — Vgl. diesen JB., S. 255. *Bdl.*

R. Abegg und M. S. Sherrill. Über die Komplexbildung der Quecksilberhaloide [1]. — Die Quecksilberhaloidkomplexe gehören zu den „halbkomplex" bezeichenbaren Ionen, d. h. solchen, die in nachweisbarem Grade in ihre Komponenten, nämlich in den Neutralteil (HgX_2) und das Einzelion (X) gespalten sind. Aus den EMK-Messungen ergab sich, daß, wenn der Überschuß der Einzelionen besonders groß bzw. die Konz. des Komplexes sehr klein war, sowohl Cyanid wie Jodid, Bromid und Chlorid Komplexe vom Typus $(HgX_2)m.(X')n$ bilden, in denen $m = 1$ und $n = 2$ ist. Bei Steigerung des Quecksilberhaloidgehaltes können jedoch mannigfache Komplexe anderer Zus. entstehen. Besonders einfach sind die Verhältnisse bei den Cyanidkomplexen, von denen nur zwei existieren. Das Verhältnis der Affinitätskonstanten führt zu den Dissoziationskonstanten der Quecksilberhaloide in ihre Ionen. Mit ihrer Hilfe und unter Berücksichtigung der Ges.-Löslichkeiten der Mercurihaloide in H_2O ließ sich ferner die Mercuriionenkonz. dieser Haloide in gesättigter, wässeriger Lsg. ermitteln und mit derjenigen vergleichen, die man für die Mercurihaloide aus deren Löslichkeitsprodukten berechnen kann. Die drei verschiedenen Mercurohaloide (Chlorid, Bromid und Jodid) weisen nahezu die äquivalente Konz. an (undissoziiertem) Mercurihaloid von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ n in ihren ges. Lsgg. auf, wirken also wie Mercurihaloidmodifikationen von der

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 549—554; Zeitschr. physik. Chem. **43**, 705—740.

Löslichkeit $3 . 10^{-6}$. Die Löslichkeit der Mercurohaloide in Alkalihaloiden, die mit der Konz. des entstehenden Mercurikomplexes so gut wie gleichbedeutend ist, wächst gemäß der Gleichung $[Hg^{\cdot\cdot}] . [X']^2 = Di . [Hg X_2]$ proportional dem Quadrat ($n = 2$) der Halogenionenkonz., d. h. der um die doppelte ($n = 2$) Komplexkonz. verminderten Ges.-Konz. des Alkalihaloides. Mercurohaloide scheinen eine merkliche Komplexbildungsfähigkeit nicht zu besitzen. *Tr.*

Jul. Gewecke. Über die Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlösungen [1]). — Die Verss. wurden so ausgeführt, daß Calomel mit Chloridlsgg. wechselnder Konz. bei 25, 35 und 45° geschüttelt und das in Lsg. gegangene Hg bestimmt wurde. Die Abscheidung von Hg im Verlaufe der Rk. läßt annehmen, daß die Hauptmenge des in Lsg. gehenden Hg als Mercurisalz in Lsg. war. Die Versuche sind für $Na Cl$, $K Cl$ und $N H_4 Cl$ tabellarisch am Schluß eines ausführlichen theoretischen Teiles zusammengestellt und weisen die Gleichgewichtskonstanten, das mol. Leitvermögen sowie den Dissoziationsgrad auf. Die Konstanten sinken mit steigender Konz. des gel. Chlorids, wahrscheinlich infolge davon, daß sich etwas Hg in lufthaltiger Alkalichloridlsg. löst und die Lsgg. mit steigender Konz. immer weniger Luft absorbieren. Bei luftfreien Alkalichloridlsgg. konnte Hg bei analogen Verss. nicht in Lsg. nachgewiesen werden. Von den drei Alkalichloriden löst $N H_4 Cl$ in lufthaltiger Lsg. das meiste Hg. Bei lufthaltigen $N H_4 Cl$-Lsgg. ist die Ges.-Menge des in der Lsg. enthaltenen Hg-Salzes nicht einfach nach der Gl. $Hg_2 Cl_2 + 2 N H_4 Cl = (N H_4)_2 Hg Cl_4 + Hg$ entstanden, sondern ein nicht unbeträchtlicher Teil wird mit Hilfe des Luftsauerstoffs und des bei der Rk. abgeschiedenen Hg gebildet. Doch geht auch $Hg_2 Cl_2$ als solches in Lsg. Ähnliches, nur in geringerem Maße, gilt für $Na Cl$ und $K Cl$. Man kann die Zersetzung des $Hg_2 Cl_2$ ganz verhindern, wenn man der Chloridlsg. $Hg Cl_2$ zusetzt, und zwar in einer Menge, die dem Gleichgew. entspricht. Die Zersetzung des $Hg_2 Cl_2$ durch Alkalichloride ist wesentlich von Temp. und Konz. der Chloridlsgg. abhängig. Bei konz. Elementen mit $Hg_2 Cl_2$-Elektroden und sehr verd. Lsgg. (nicht über 0,02 n) ist eine Störung durch die Zers. des $Hg_2 Cl_2$ nicht zu befürchten, wenn man möglichst die Temp. tief und die Lsgg. luftfrei hält. *Tr.*

M. Padoa und C. Tibaldi. Über die Bildung von Mischkristallen aus Quecksilberchlorid und -jodid [2]). — $Hg Cl_2$ ist bekanntlich mit dem gelben $Hg J_2$, der über 130° beständigen Modifikation des Jodids isomorph. Vff. versuchten nun durch ihre Versuche die Frage zu entscheiden, ob die Löslichkeit dieser beiden Stoffe in festem Zustande eine begrenzte ist oder nicht, ferner ob $Hg Cl_2$ mit $Hg J_2$ in der roten Form kristallisieren kann und im Falle des Zutreffens, zwischen welchen Grenzen. Zum Schluß sollten die Umwandlungserscheinungen für die versch. krist. Modifikationen studiert werden. Um die erste Frage beantworten zu können, wurden die Erstarrungspunkte verschiedener Mischungen der beiden Substanzen bestimmt und die Resultate graphisch dargestellt. Diese Kurve zeigt keine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen an.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 684—696. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 12, II, 158—166.

Weitere Versuche bezweckten festzustellen, bis zu welcher Konz.-Grenze die beiden Stoffe zusammen zu kristallisieren vermögen, und sind auch diese Versuchsergebnisse graphisch zur Anschauung gebracht. Um die Umwandlungsprodukte versch. Mischungen von HgJ_2 und $HgCl_2$ zu bestimmen, wurde sowohl eine thermische als auch eine optische Methode benutzt und sind auch die hierbei erzielten Resultate graphisch dargestellt. *Tr.*

A. Steger. Über Mischkristalle von HgJ_2 mit AgJ. — Vgl. diesen JB., S. 701. *Bdl.*

D. Gernez. Über die Farbenveränderungen, welche die Quecksilberjodide bei verschiedenen Temperaturen zeigen [1]. — Bekanntlich geht über 126° bei gew. Drucke die quadratische rote Modifikation, wenn sie mit einem gelben Kristall in Berührung ist, in gelbe, orthorhombische Kristalle über und unter 126° geht die gelbe Varietät in Berührung mit einem roten Kristall in die rote Form über. In Abwesenheit eines Kristalles der anderen Form unterbleibt diese Umwandlung. Da man beim starken Abkühlen von rotem HgJ_2 mehr und mehr nach der Stärke der Abkühlung einen Farbenübergang nach Gelb wahrnimmt, so hatte man geglaubt, daß starkes Abkühlen eine ähnliche Wirkung wie Erwärmen ausüben könne. Es zeigte sich jedoch bei einer genauen Prüfung, daß die Kristallform mit der Farbenveränderung nichts zu tun hat und daß beim allmählichen Erwärmen der stark gekühlten Varietät die ursprüngliche Färbung wieder erscheint. Werden die bei 126° zeisiggelben Kristalle der gelben Form mit fl. Luft abgekühlt, so verblaßt die Farbe mit sinkender Temp. und wird schließlich weiß. Die Versuche lehrten, daß die beiden Varietäten der HgJ_2 unter dem Einflusse sehr energischer Abkühlungsmittel sich wie zwei versch. Körper verhalten, daß die rote quadratische Form nicht in die gelbe orthorhombische übergeht. *Tr.*

D. Gernez. Über die Form, welche Quecksilberjodid immer annimmt, wenn es aus seinen Lösungen ausgeschieden wird [2]. — Vf. hat früher [3]) schon gezeigt, daß die Dämpfe des roten quadratischen HgJ_2 bei Tempp., die niedriger sind als der Umwandlungspunkt (126°), sich auf einem kalten Körper, wenn sie vor rotem HgJ_2 geschützt werden, in der gelben, orthorhombischen Form abscheiden. Vf. hat nun versucht festzustellen, was eintritt, wenn das rote HgJ_2, nachdem es in den fl. Zustand auf dem Wege der Lsg. übergeführt ist, bei Tempp., wo die rote Form beständig ist, in fester Form zur Abscheidung gebracht wird. Die Lsgg. wurden nur bei Tempp., die wesentlich unter 126° lagen, bereitet und das Jodid durch Abkühlen oder Verdunsten abgeschieden. Bei der ersten Versuchsreihe, wo durch Verdunsten von HgJ_2-Lsgg. die Kristallabscheidung bewirkt wurde, kamen als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, Halogensubstitute von solchen, Alkohole, Äther, Ester, Aldehyde, Ketone, Säuren, Phenole, Thiophen, CS_2, aromatische Amine, Äthylurethan, Wasser, sowie von festen Lösungsmitteln, deren Smp. unter 126° liegt, Thymol, Chloralhydrat und Naphtalin zur Verwendung. Auch auf Pyridin- und Chinolinbasen, die mit HgJ_2 gut

[1]) Compt. rend. 136, 889—891. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 29, 417—432. — [3]) Compt. rend. 129, 1234.

kristallisierende mol. Verbb. bilden, sind die Verss. ausgedehnt. Aus allen diesen Verss. ergab sich, daß bei allen geprüften Tempp. das HgJ_2 aus den Lsgg. in Form gelber, orthorhombischer Kristalle sich abschied. Die gleiche Erscheinung wurde beobachtet, als die Lsgg. des HgJ_2 durch Abkühlen auf — 24°, — 80° und — 192° zur Kristallabscheidung gebracht wurden. *Tr.*

D. Gernez. Eine Verbindung zweier Körper, die sich bei Temperaturerhöhung bildet und sich unter — 79° zersetzt [1]). — Wie Vf. gezeigt hat, gibt es für HgJ_2 zahlreiche Lösungsmittel, die beim Abkühlen bei jeder Temperatur bis unter — 179° das Jodid in Form einer gelben, unbeständigen Verbindung ausscheiden. Besonders interessant ist das Verhalten des Jodids in Aceton. Bringt man eine Lsg. von HgJ_2 in flüssige Luft, so scheidet sich bei — 94,9° eine gelblichweiße Masse aus, die nach dem Herausnehmen aus der flüssigen Luft sich rasch citronengelb färbt. Die Masse erwärmt sich, wird flüssig und es scheidet sich eine feste, orangegelbe Molekularverbindung des Jodids mit dem Aceton aus. Diese Verbindung ist aber nur innerhalb enger Temperaturgrenzen beständig, und zwar zwischen — 94,9 und (dem Smp. des Acetons) — 79°. *Op.*

Maurice François. Mercurammoniumjodide von primären und tertiären Aminen [2]). — Durch Einw. von HgJ_2 auf primäre Amine oder deren Salze kann man erhalten: 1. *Jodmercurate vom Anilin*, $C_6H_5NH_2 . HJ . HgJ_2$. 2. Chlorjodmercurate von der Formel $(RNH_2 . HJ)n . (RNH_2 . HCl)n (HgJ_2)n$, z. B. *Chlorjodmercurat vom Anilin*, $(C_6H_5NH_2HJ)_2(C_6H_5NH_2 . HCl)(HgJ_2)$. 3. Krist. Verbb. $(RNH_2)n . (HgJ_2)n$, die in Alkohol, Äther und überschüssiger Base löslich sind. 4. Von diesen Verbb. bilden sich diejenigen von der Formel $(RNH_2)_2 . HgJ_2$ leicht, z. B. das *Jodid vom Diphenylmercurodiammonium*, $(C_6H_5NH_2)_2HgJ_2$. Durch NaOH wandelt sich dieses in *Trimercurodiphenyldiammoniumjodid*, $(C_6H_5NHg)_2HgJ_2$ oder $Hg_3(C_6H_5)_2N_2J_2$, um. Ähnlich der NaOH gegenüber verhalten sich andere Verbb. $(RNH_2)n(HgJ_2)n$. Beim NH_3 erhält man, wenn man von $(NH_3)_4(HgJ_2)_3$ oder $Hg_3H_{12}N_4J_6$ ausgeht, $Hg_9N_4J_6$, beim Anilin $Hg_7(C_6H_5)_4N_4J_6$. Die Eigensch. der Verbb. der beiden letzten Reihen nähern sich dem Dimercurammoniumjodid, Hg_2NJ. Tertiäre Basen oder Basen, die wie solche sich verhalten, geben gleich den primären Verbb., $(R_3N)n(HgJ_2)n$, jedoch zeigen diese ein anderes Verhalten gegen NaOH. Mercuropyridyldiammoniumjodid, $(C_5H_5N)_2HgJ_2$, wird in der Kälte durch NaOH nicht angegriffen, in der Wärme in Pyridin und HgJ_2 bzw. Quecksilberoxyjodid zerlegt. *Tr.*

Chas. Baskerville. Mercurosulfid [3]). — Zu einer früheren Mitteilung des Vf., die er gemeinsam mit F. W. Miller über die Rk. zwischen Hg und konz. H_2SO_4 gemacht hat, gibt Vf. jetzt einige ergänzende Mitteilungen. Es war früher behauptet worden, daß diese Rk. nicht derjenigen mit Cu gleiche und daß weder Sulfid noch freier S entstehe. Als jedoch Hg mit chem. reiner H_2SO_4 (99,65 Proz.) in einem verschlossenen Gefäße bei Zimmertemp. (nicht über 30°) 5 Jahre gestanden hatte, und zwar ohne dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt

---

[1]) Compt. rend. **137**, 255—257. — [2]) Daselbst, S. 1069—1070. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 799—800.

zu sein, hatte sich SO_2 und Schwefelquecksilber gebildet. Das Hg_2S hatte sich in sehr geringer Menge (etwa 0,2 g) auf dem Metall in Form von braunschwarzen Platten abgeschieden. Hg_2S wird beim Erhitzen im geschl. Rohre weiß (vermutlich infolge von Oxydation), wird dann hellgelb, schmilzt zu einer dunkelorangebraunen Fl., die beim Abkühlen in einen weißen, festen Körper sich verwandelt. *Tr.*

A. de Schulten. Darstellung kristallisierten Mercurosulfats [1]). — Das kristallisierte Mercurosulfat entsteht durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Lsg. von Mercuronitrat in Salpetersäure. Die Kristalle sind monoklin. *Hz.*

Prafulla Chandra Rây und Jatindra Nâth Sen. Zersetzung von Mercuronitrit durch Hitze [2]). — Vff. haben Mercuronitrit im Vakuum erhitzt. Bei 195° war die Zersetzung noch keine vollständige, bei 250° war sie in kurzer Zeit erreicht. Es war Mercuronitrat und ein gelbes, basisches Nitrat gebildet, nebenbei war Hg abgeschieden, HgO verblieb als Rückstand und als Gas konnte nur NO erkannt werden. Die Zersetzung ist demnach im Sinne der Gleichung $7(HgNO_2)_2 = 8NO + 3(HgNO_3)_2 + 2HgO + 6Hg$ verlaufen. Erst scheint sich das Nitrit in Hg und $(NO_2)_2$ zu zerlegen und als sek. Rk. erhält man dann $2(NO)NO_3 + 2Hg = (HgNO_3)_2 + 2NO$. Mercuronitrit zeigt mit Silbernitrit viel Verwandtes und stimmen diese Beobachtungen mit analogen Befunden, die von Divers und Shimidzu bei Silbernitrit erhalten worden sind, überein. $AgNO_2$ wird durch N_2O_4 nicht direkt zu Nitrat oxydiert, aber indirekt aus dem reduzierten Metall und dem genannten Gase wird Nitrat gebildet. *Tr.*

C. H. Mathewson und H. L. Wells. Über eine Verbindung von Mercuricyanid und Cäsiumjodid [3]). — Es wurde die Verb. $CsJHg(CN)_2$ erhalten; dünne, weiße Tafeln, ohne Zers. in W. l. *Bdl.*

Richard. Beitrag zum Studium der Quecksilberoxycyanide [4]). — Nach verschiedenen Vorversuchen erhielt Vf. ein sehr klein kristallinisches Quecksilberoxycyanid, als er 70 g HgO mit 100 ccm einer $Hg(CN)_2$-Lsg., die 20g in 400 ccm H_2O enthielt und 2000 ccm H_2O, 3 Std. am Rückflußkühler erhitzte und die Fl. so oft wieder auf das Filter beim Filtrieren zurückbrachte, bis sie ungefärbt abfloß. Man erhält so beim Erkalten ein weißes, mikrokristallinisches Prod. von der Formel $Hg(CN)_2HgO$. Durch trockene Wärme wird dieses Oxycyanid zwischen 80 und 100° zersetzt, es ist viel weniger löslich in Wasser und in Alkohol als Quecksilbercyanid; NaOH und KOH verändern seine Farbe nicht, während es mit konz. NH_3 einen gelben Niederschlag gibt. *Tr.*

Volkmar Kohlschütter. Über Thiocarbamidverbindungen des Quecksilbers. — Vgl. diesen JB., S. 250. *Bdl.*

Silber.

Pellat und Leduc. Bestimmung des elektrolytischen Äquivalents des Silbers [5]). — Es handelt sich um eine Kontrollbestimmung des elektrolytischen Äquivalents des Ag, da die neuesten Untersuchungen von

---

[1]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 113—116; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 845. — [2]) Chem. Soc. J. **83**, 491—494. — [3]) Amer. Chem. J. **30**, 432—433. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] **18**, 553—557. — [5]) Compt. rend. **136**, 1649—1651.

Potier und Pellat[1]) bzw. Patterson und Guthe einen Wert (0,011192 C. G. S.) ergeben hatten, der gegen denjenigen, der von Richards, Collins u. Heimrod[2]) erhalten worden ist, etwas zu hoch sein könnte. Zu dieser Kontrollbestimmung diente die etwas modifizierte Methode von Potier und Pellat. Die Werte der einzelnen Versuche ergeben sehr übereinstimmende Resultate und führten als Mittel zur Zahl 0,001195 g auf 1 Coulomb. *Tr.*

Gustav Kroupa. Die Verarbeitung der Anodenschlämme in Amerika[3]). — Die elektrolytische Kupferraffination hat in den Vereinigten Staaten von Nordamerika einen ungeahnten Aufschwung genommen. Es gibt heute elektrolytische Scheideanstalten, welche täglich mehr als 27 Wagenladungen Elektrolytkupfer erzeugen. Dabei werden täglich bei der Kupferraffination durchschnittlich bis 311,0 kg Ag und 5,2 kg Au gewonnen. Die Anodenschlämme halten 50 bis 75 Proz. Ag, 0,014 bis 0,686 Proz. Au und 10 bis 40 Proz. Cu; das Cu ist in Form von Metall, Oxyd, Sulfid und Sulfat vorhanden. Die Verarbeitung erfolgt in großen Hütten auf trockenem Wege im Treibofen, oder auf nassem Wege. In letzterem Falle werden die Anodenschlämme zunächst getrocknet und von gröberen Kupferteilchen befreit, gelangen dann in einen mit Blei ausgefütterten Kasten, in welchen auf je 2 Tle. Anodenschlamm 1 Tl. H_2SO_4 66° Bé zufließen gelassen wird. Während 10 bis 12 Stdn. wird nun heiße Luft eingeleitet; der größere Teil des Kupfers, 66 Proz. des Arsens und alles Fe und Bi gehen dabei in Lsg. Die abgeheberte Fl. wird dann behufs Gewinnung des Cu in Abdampfpfannen gebracht. Dem Rückstand des Kochgefäßes, welcher aus metallischem Cu und Silbersulfat besteht, wird nun der Rückstand von der Scheidung des Ag und Au zugesetzt, wobei unter Bildung von $CuSO_4$ Silber zur Ausscheidung gelangt. Das bei der Scheidung erhaltene Cementsilber wird in hydraulischen Pressen in Kuchen gepreßt und in einem Treibofen unter Zusatz von etwas Salpeter behufs Entfernung von etwas Tellur verschmolzen. Die bei der Verarbeitung der Anodenschlämme zurückbleibenden Schlacken werden meist auf trockenem Wege verarbeitet. Zum Schlusse sind einige Analysen von Anodenschlämmen angeführt. *Dz.*

J. Lorenzen. Die Gewinnung von metallischem Silber, Gold und Platin aus den Rückständen beim photographischen Prozeß[4]). — Vf. gibt eine praktische Anweisung, wie man aus verdorbenen Trockenplatten, Papierabfällen und Films, den Fixierbädern, Entwicklern und Waschwässern das Ag wiedergewinnen kann und wie Lsgg., die Au und Pt enthalten, nach ihrer Verwendung bei photographischen Arbeiten auf diese Metalle zu verarbeiten sind. *Tr.*

Eug. Prost und Eug. Lecocq. Über die Bestimmung des Bleies und des Silbers auf trockenem Wege in Kupfer- und Antimonerzen[5]). — In einem Bleierze anwesendes Cu scheint bei der Bestimmung von Ag durch Bleischmelze und Kuppelation nicht nachteilig zu sein, wenn das Verhältnis von Cu:Pb 5 Proz. nicht überschreitet. Ist der

[1]) J. de Phys. [2] **9**, 381. — [2]) Proc. of the Amer. Acad. 1899. — [3]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **51**, 173—176. — [4]) Pharm. Zeitg. **48**, 298. — [5]) Bull. d. l'assoc. Belge d. chim. **17**, 205—210; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 852.

Gehalt höher, so läßt sich die Kuppelation nicht mehr ausführen. Auf dem Kuppelationswege ist Sb, selbst, wenn es in sehr geringen Mengen zugegen ist, von Einfluß auf die Ag-Bestimmung. In Antimonerzen ist deshalb, sobald der Sb-Gehalt auch nur einige Zehntel Prozent übertrifft, die Verschlackungsmethode anzuwenden. *Tr.*

M. Tarugi. Über die Bestimmung des Silbers mit Hilfe von Aluminium. — Vgl. diesen JB., S. 263. *Bdl.*

Arthur Fischer. Trennung des Silbers vom Antimon durch Elektrolyse[1]). — Diese Arbeit befaßt sich mit der Trennung der beiden Elemente in ammoniakalischer, salpetersaurer und cyankalischer Lsg. Die erstere Methode eignet sich nicht gut, da das Ag bei 1,3 Volt nicht festhaftet. Bei der Trennung aus saurer Lsg. kann Ag leicht schwammig oder auch anodisch als Superoxyd niedergeschlagen werden. Man arbeitet am besten so, daß die Trennung mit 1,35 Volt eingeleitet und nach etwa 3 Stdn. die Klemmenspannung auf 1,4 bis 1,45 Volt erhöht wird. Als günstigstes Säureverhältnis ergab sich ein Gehalt von 5 g Weinsäure auf 2 ccm HNO_3 (1,4) bei einem Ges.-Vol. von 160 ccm. In der Kälte dauert die Abscheidung bei 0,05 bis 0,01 Amp. 18 Std., bei 50 bis 60° und 0,12 bis 0,02 Amp. 8 bis 9 Stdn. Der Niederschlag muß ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. In der von Ag befreiten Fl. wird Sb nach Zusatz von NaOH und Na_2S mit 1 bis 1,5 Amp. und 1,3 bis 1,6 Volt bei 60 bis 70° elektrolysiert. Will man Ag und Sb in CNK-Lsg. trennen, so muß Sb in 5 wertigem Zustande vorliegen. Die Lsg. von Sb und Ag in CNK läßt sich nur durch Zusatz von Weinsäure erreichen. Ag beginnt sich aus solcher Lsg. bei einer Konz. von 0,3 Proz. Metall zwischen 1,9 und 2 Volt abzuscheiden, der letzte Rest bedarf zur Abscheidung 2,5 bis 2,6 Volt. CNK muß besonders rein und die Lsg. desselben frisch bereitet sein. In der Kälte dauert die Trennung 18 bis 19 Stdn. bei 0,1 bis 0,02 Amp., hingegen nur 8 Stdn. bei 40 bis 50° und 0,18 bis 0,04 Amp. Sb wird wie oben bestimmt. *Tr.*

K. Sander. Über den Einfluß des Wismuts auf die Silberbestimmung mittels der Tiegelprobe[2]). — Werden Bi-haltige Pb-Erze probiert, so geht Bi in den Pb-Regulus und soll auf eine daran anschließende Ag-Bestimmung von Einfluß sein, wenn das Silberkorn nach dem Blicken nicht noch einmal stark erhitzt wird. Versuche haben diese Annahme nicht bestätigt. Es wäre ja möglich, daß Bi beim Coupellieren erst Verluste bedingte und diese später wieder ausgeglichen würden. Nach Vf. enthielten jedoch die Ag-Körner immer höchstens Bi-Spuren und hält er einen solchen Ausgleich für unwahrscheinlich. *Tr.*

Ernst Murmann. Bemerkungen zur Analyse des Bleiglanzes[3]). — Als die beste nasse Methode zur Bestimmung des Silbergehaltes im Bleiglanz gilt jene, welche in der Aufschließung des Minerals mittels eines Gemisches von chlorfreier Salpetersäure, Weinsäure und W. besteht, wobei das Ag als Nitrat in Lsg. bleibt. Nach den Erfahrungen des Vf. geht aber hierbei soviel Ag für die Bestimmung verloren, als dem enthaltenen Chlor äquivalent ist. Dies gibt eine genügende Erklärung dafür, daß die Resultate der nassen und trockenen Proben häufig nicht

[1]) Ber. 36, 3345—3350. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 62, 81; Ref. Chem. Centr. 74, I, 936. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 6, 433—434.

stimmen. Vf. hat folgende Methode ausgearbeitet: 20 g der feinstgepulverten, gesiebten und getrockneten Durchschnittsprobe werden in $^1/_2$ l-Kolben mit etwa 150 ccm konz. HCl (4 Vol. HCl, 1 Vol. W.) übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine sichtbare Einw. mehr stattfindet, noch etwa 3 ccm HNO_3 zugesetzt, bis vollständige Zers. eingetreten ist. Man setzt eine kleine Menge W. zu, läßt abkühlen, filtriert die Hauptmenge des Chlorbleis ab, wäscht mit verd. HCl nach, verdampft das Filtrat zur Trockne, verwandelt den Rückstand in die Nitrate, nimmt mit durch HNO_3 angesäuertem W. auf, filtriert, digeriert den mit verd. HNO_3 gewaschenen Rückstand mit NH_3 und fällt das erwärmte Filtrat mit einigen Tropfen HNO_3. Die Methode beruht auf der, wenn auch geringen, Löslichkeit des AgCl in starker bis mäßig verd. HCl. Die Zers. des Bleiglanzes durch JH bleibt unvollständig. Deshalb nimmt Vf. zur Bleibestimmung die Aufschließung durch soviel fast konz. *HCl* in einem Kolben mit Rückflußrohr auf dem Wasserbade vor, daß das gebildete Chlorblei in der Hitze gelöst bleibt, also auf 1 g Erz etwa 40 ccm HCl. *Dz.*

Arth und Nicolas. Über die elektrolytische Bestimmung von kleinen Mengen Silber in Gegenwart von viel Blei[1]). — Vff. bedienten sich hierbei der Eigenschaft des Pb, daß es an der Kathode aus einer genügend sauren Fl. nicht abgeschieden wird und an der Anode sich dann nur als Dioxyd bildet, wenn viel Säure und eine hohe Spannung vorhanden ist. Ag hingegen bedarf zu seiner Abscheidung aus seinen mäßig sauren Lsgg. nur eine relativ schwache Spannung. Um dies zu erreichen, elektrolysierten Vff. die Ag und Pb enthaltende Nitratlsg. mit 1,1 Volt. Die Fl. enthielt noch einige Cubikcentimeter reine konz. HNO_3 und 6 ccm Alkohol (95°). Die Säuremenge darf nicht zu gering sein, als Minimum scheint 1 Proz. des Ges.-Vol. passend. Da bei gew. Temp. das Ag sich schlecht und unvollkommen absetzt, so elektrolysiert man am besten bei 55 bis 60° etwa 7 Stdn. lang. Vff. haben auf diese Weise den Ag-Gehalt in einem Handelsblei ermittelt, ohne daß das gleichzeitig in geringer Menge anwesende Cu bzw. Bi mit zur Abscheidung kam. *Tr.*

H. Carmichael. Notiz über die Trennung von Gold, Silber und Platin[2]). — Die Trennung der Osmiridiumgruppe von den Edelmetallen bereitet in Ggw. von Ag keine besonderen Schwierigkeiten. Anders ist es hingegen, wie die unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuche des Vf. zeigen, mit der Trennung von Au, Ag und Pt. Durch Salpetersäure von 32° Bé lassen sich höchstens 7 mg Platin aus einer Legierung mit 100 mg Gold ausziehen, wenn diese außerdem noch 400 bis 500 mg Silber enthält. Bei einer Reihe von Legierungen von Ag und Pt ohne Au, mittels HNO_3 und H_2SO_4 eine befriedigende Trennung zu ermöglichen, gelang nicht, auch bot eine Trennung des Pt von Au- und Ag-Legierungen durch Fällung als Kaliumplatinchlorid viele Schwierigkeiten. Die Legierung ist für praktische Zwecke in Königswasser unlöslich, da das auf dem Metall niedergeschlagene AgCl die weitere Einw. der Säure verhindert. Die Schwierigkeit läßt sich in gewissem Grade vermeiden, wenn man erst H_2SO_4 auf das Metall

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 633—636. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **22**, 1324—1325.

reagieren läßt, den Rest des Ag dann mit HNO_3 entfernt und schließlich in Königswasser löst. Um Pt als Kaliumplatinchlorid zu fällen, muß die Lsg. konz. sein. Bei dieser Konz. kann aber leicht eine Zers. des $AuCl_3$ und eine Au-Abscheidung eintreten. In einer Diskussion bemerkt auch Watson Bain, daß eine nasse Trennung mit kleinen Mengen unzweckmäßig ist. *Tr.*

W. S. Hendrixson. Silber als ein reduzierendes Agens[1]). — Bekanntlich löst sich fein verteiltes Ag in Ggw. von atmosph. O in NH_3. Vf. hat nun das Verhalten des fein verteilten Ag gegen Substanzen geprüft, die leicht O abgeben, nämlich gegen CrO_3, $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3 und $HMnO_4$. Das zu diesen Verss. benutzte Ag wurde aus alkalischer Lsg. durch HCOH gefällt und abwechselnd mit NH_3 und verd. H_2SO_4 erhitzt, gewaschen und gut getrocknet. Erhitzt man solches Ag mit $^1/_2$ n-$K_2Cr_2O_7$-Lsg., sowie dem gl. Vol. n-H_2SO_4, so war in einem Falle in 15 Min., bei anderen Verss. in etwas längerer Zeit die Reduktion vollendet. Die Menge des ungelöst gebliebenen Ag wurde gewogen. Die Vermutung, daß 1 Mol. Chromat 6 At. Ag oxydiert, fand sich bestätigt. Als Ag mit HJO_3 unter Zusatz von H_2SO_4 bzw. H_2O 2 Std. erhitzt wurde, ergab das Verhältnis des Ag als Jodid zum gesamten oxydierten Ag 1 : 5,98 bzw. 1 : 5,67. Bei Ag und $HClO_3$ bzw. $KClO_3$ und H_2SO_4 war das Verhältnis des AgCl zu dem ges. in Rk. getretenen Ag 1 : 5,99 bzw. 1 : 4,74. Die genannten Säuren reagieren quantitativ auf Ag, 1 Mol. Säure wird vollständig reduziert und 6 At. Ag werden oxydiert, 1 Ag bildet Halogensilber, 5 Ag Chlorat, bzw. Jodat. $6Ag + 6HClO_3 = AgCl + 5AgClO_3 + 3H_2O$. Die Rk. vollzieht sich nur in sehr verd. Lsgg. Die HJO_3-Lsg. darf nicht stärker als $^1/_{20}$ n sein, die $HClO_3$ sei etwa $^1/_{10}$ n. $HBrO_3$ reagiert gleichfalls. Weitere Vers. des Vf. lehrten, daß fein verteiltes Ag nur dann von verd. H_2SO_4 gelöst wird, wenn diese Luftsauerstoff enthält oder wenn dieser von irgend einer anderen Quelle entnommen werden kann. *Tr.*

Léo Vignon. Einfluß des Kupfers auf die Versilberung von Glas[2]). — Die Ggw. einer sehr geringen Cu-Menge (0,8 mg pro Liter) erleichtert die Oxydation, indem die Temp., bei der ein Spiegel sich bildet, erniedrigt wird. Eine größere Menge Cu verändert die Farbe des Spiegels und kann die Bildung sogar verhindern. Destilliertes H_2O, welches aus kupfernen Destillierapparaten stammt, enthält immer mehr oder weniger große Mengen dieses Metalles. *Tr.*

L. Vanino. Über die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Silbernitrat bei Gegenwart starker Basen[3]). — Formaldehyd scheidet aus Ag-Lsgg. bekanntlich Ag ab, rascher, wenn NH_3 oder NaOH zugegen. Nach Bechard und Lea[4]) soll hierbei HCOH in HCOOH bzw. CO_2 und H_2O übergehen. Vf. hat nun über den Verbrauch des Aldehydes sowie über den Einfluß von viel oder wenig Lauge bei versch. Temp. Versuche angestellt. Wählt man 4 $AgNO_3$, 6 NaOH und 2 HCOH, so war HCOOH gebildet. Als nur soviel NaOH genommen wurde, als eben zum Ausfällen des Ag nötig, so war die Ag-Abscheidung keine vollständige, d. h. die Ag-Abscheidung ist vollständig nur bei Ggw. von

[1]) Amer. Chem. J. 25, 637—641. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 29, 515—517. — [3]) Ber. 36, 3304—3305. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 719.

übersch. NaOH. Sind schließlich NaOH und HCOH beide im großen Überschusse vorhanden, so ist in kurzer Zeit beim Schütteln starke H-Entw. bemerkbar. $HCOH + HONa = HCOONa + H_2$. Der Vorgang ist katalytischer Natur. *Tr.*

Hanriot. Über colloidales Silber[1]). — Vf. hat die versch. Arten des colloidalen Ag unter sich verglichen. Das Collargol von der Firma Heyden, das Vf. für Paalsches colloidales Ag hält, gibt mit H_2O eine braune Lsg. von großer Beständigkeit, coaguliert sich nicht in der Wärme, sondern erst dann, wenn man es im Rohr auf 120° erhitzt. Auf dieses Collargol hat Vf. $AgNO_3$, $CuSO_4$, $Ba(NO_3)_2$ sowie Säuren einwirken lassen. Durch die genannten Salze entstehen mehr oder weniger vollständige Fällungen, während eine verd. Lsg. von Collargol, mit Essigsäure (verd.) unter Vermeidung eines Überschusses versetzt, eine braune Fällung liefert. Es bleibt eine farblose, albuminoide Substanz, die nach Vf. Lysalbin zu sein scheint, in Lsg. Löst man den Niederschlag in NH_3, fällt durch CH_3COOH und wiederholt diese Manipulation mehrmals, so erhält man eine Fällung von 93,1 Proz. Ag und 0,88 Proz. N. Vf. nimmt nun die Existenz einer *Collargolsäure* an. Dieselbe bildet eine braune Fällung von metallischem Ansehen, ist unlöslich in H_2O und verd. Säuren, löslich mit braunroter Farbe in KOH, NH_3 und Na_2CO_3. Säuren fällen sie aus solchen Lsgg., doch verliert sich durch längeres Verweilen in Säuren die Alkalilöslichkeit. Bei der Elektrolyse einer neutralen Lsg. des Collargols soll sich am positiven Pole ein schwarzer, wenig adhärierender Beschlag von Collargolsäure bilden. Im Anschluß hieran hat Vf. das coll. Ag von C. Lea nach der von Schneider modifiz. Methode dargestellt und untersucht. Dieselbe besteht darin, daß man eine ammoniak. Lsg. von $AgNO_3$ mit $FeSO_4$ in Ggw. von citronensaurem NH_4 fällt. Vf. konnte nie Präparate mit so hohem Ag-Gehalte erzielen, wie sie C. Lea beschrieben hat. Aus versch. Rkk. sowie der Unmöglichkeit, das Fe zu trennen, ohne Ag zu fällen, schließt Vf., daß Fe ein integrierender Bestandteil des Mol. sei. Die zu große Unbeständigkeit des Stoffes vereitelte es, zu einer konst. Verb. zu gelangen. Man ist zu der Annahme genötigt, daß der albuminoide Stoff des Collargols, das Eisenoxyd in dem C. Leaschen Präparate sowie SiO_2 im Silicargol nicht bloße Unreinheiten, sondern integr. Bestandteile des Mol. sind. Alle diese Körper lassen beim Erhitzen im Vakuum CO_2 und H entweichen. Wenn man auch bei den ersten beiden Präparaten CO_2 und H auf Unreinheiten zurückführen könnte, so ist dies jedoch bei dem letzteren nicht der Fall. *Tr.*

Hanriot. Über sogenanntes colloidales Silber[2]). — Im Anschluß an frühere Untersuchungen über den gleichen Gegenstand hat Vf. jetzt auch noch das von Küspert[3]) beschriebene Präparat, das aus $AgNO_3$, HCOH und großem Überschuß von Na_2CO_3 erhalten wird, untersucht, um auch an diesem Beispiele den Beweis zu versuchen, daß das sog. coll. Ag nicht eine allotrope Modifikation des Ag sei, sondern daß es sich hierbei um complexe Körper handle, die metall. Ag enthalten. Vf. hat nun eine Lsg. von SiO_3K_2 mit HCOH und $AgNO_3$ geschüttelt, dann

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 814—822; Compt. rend. **136**, 680—682 und 1448—1449. — [2]) Compt. rend. **137**, 122—124. — [3]) Ber. **35**, 2815 und 4066.

Essigsäure zugefügt, unter Vermeidung eines Überschusses, und das nach einiger Zeit entstehende gelatinöse Magma von SiO_2 und Silicargolsäure nach dem Auswaschen und Lösen der SiO_2 mittels konz. CO_3K_2-Lsg. gesammelt. Die nach dem Waschen hinterbleibende Silicargolsäure enthält immer noch SiO_2 und vermutlich auch etwas K_2CO_3, sie bildet nach dem Trocknen an der Luft ein braunes Pulver, das unl. in H_2O, wenig l. in NH_3, ll. in Alkalilauge ist. Aus den Lsgg. erhält man mit Metallsalzen und den schwächsten Säuren Fällungen. Selbst gelatinöse SiO_2 fällt beim Anrühren mit einer solchen Lsg. alle Silicargolsäure wieder aus. Durch konz. KOH sowie auch durch Wärme wird die genannte Säure unter H-Entw. zersetzt. *Tr.*

A. Lottermoser. Über colloidales Silber[1]). — Vf. versucht in dieser Arbeit nachzuweisen, daß die Annahme Hanriots (vorstehende Referate), man hätte es in dem Collargol, dem Paalschen colloidalen Ag sowie in dem Carey Leaschen Präparate mit kompl. Ag-Verbb. zu tun, eine falsche ist. Vielmehr sind alle diese Prodd. Gemenge des Colloids Ag mit anderen Colloiden teils organ., teils anorgan. Natur. Die Behauptung Hanriots wird vom Vf. hauptsächlich an Hand der Paalschen Präparate widerlegt, jedoch finden auch das Carey Leasche Silbercolloid, sowie das Küspertsche Präparat bei dieser Widerlegung Berücksichtigung. Nach Vf. ist das Carey Leasche Silbercolloid dasjenige Präparat, das von allen auf chem. Wege gewonnenen Präparaten am ungetrübtesten die Eigenschaften des reinen Hydrosoles des Silbers zeigt, da es nur Spuren eines fremden Colloides enthält. *Tr.*

J. C. Blake. Die Farben der allotropen Modifikation des Silbers[2]). — Die am Ag von Carey Lea beobachteten schönen Farbeneffekte sucht Vf. durch die Annahme von drei oder möglicherweise vier allotropen Formen des Ag zu erklären. Jede derselben (weißes, blaues, rotes und gelbes Ag) hat eine charakteristische Farbe im refl. Lichte, eine andere, nahezu komplementäre, im durchfallenden Lichte. Die durchgelassenen Färbungen beobachtet man, wenn die Stoffe in permanenter Suspension oder colloidaler Lsg. vorliegen, die Färbungen im refl. Lichte sind nur an einer Spiegelfläche zu beobachten. Alle vier Modifik. des Ag sind als Suspensionen im H_2O erhalten worden, beständig sind aber nur die Suspensionen von blauem und rotem Ag, welche die sog. colloidalen Lsgg. bilden. Weißes Ag wird aus rotem oder blauem Ag mit großen Mengen starker Säuren erhalten. Blaues Ag bildet sich, wenn man Ag in neutr. oder alkal. Lsg. in Ggw. geringer Mengen von Elektrolyten und ohne zu viel organ. Substanz reduziert. Hitze verwandelt blaues Ag in weißes, in gleicher Weise wirkt das Licht. Spiegel von rotem Ag und von gelbem Ag auf Glas entstehen bei Einw. von $AgNO_3$ auf eine ammoniakalische Gallussäurelsg. Beim Erhitzen geben beide Ag-Formen blaues Ag. Vf. hat nun den Einfluß der verschiedensten organ. sowie anorgan. Stoffe auf wäss. Lsgg. von $AgNO_3$, ammoniakal. Lsgg. von $AgNO_3$ und Ag_2O, wäss. Suspensionen von Ag_2O (nach der Behandlung filtriert) sowie auf wäss. $AgNO_3$-Lsgg., die mit Schwefel-

[1]) J. pr. Chem. [2] **68**, 357—368. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 243—251; Sill. Amer. J. **16**, 282—288.

salpetersäure angesäuert waren, studiert und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. *Tr.*

Ludwig Garbowski. J. C. Blake. Über colloidale Silberlösungen. — Vgl. S. 68 u. 71. *Bdl.*

A. Chassevant und S. Posternak. Über einige Eigenschaften des colloidalen Silbers[1]). — Vff. haben colloidales Ag nach der Methode von Carey Lea mit einigen Modifikationen dargestellt und erhielten so ein metallisch graues, amorphes Produkt von 90,08 Proz. Ag (neben wenig Fl. und Citronensäure), das in H_2O fast unlöslich ist, in NH_3 sich aber zum größten Teile mit schöner brauner Farbe löst. Aus seinen Lsgg. in NH_3 und Alkalien wird es durch verd. Säure wieder gefällt. Gießt man die ammoniakalische Lsg. in überschüssige verd. CH_3COOH, so erhält man eine braun gefärbte Lsg., die alle Eigenschaften des colloidalen Ag besitzt und sich erst nach einigen Stunden trübt. Überschüssige HNO_3 entfärbt es, Na_2CO_3 und $(NH_4)_2CO_3$ fällen es colloidal aus der Lsg. $NaOH$ oder NH_3 geben Lsgg., die an der Luft (CO_2) schließlich coll. Ag ausfallen lassen. $CuSO_4$ fällt gleichfalls das Ag. Lsgg., die gleiche Ag-Mengen und wechselnde NH_3-Mengen enthalten, benötigen bei starkem NH_3-Gehalt größere $CuSO_4$-Mengen zur Ausfällung des coll. Ag. Es scheint, als wenn fast alles NH_3 durch $CuSO_4$ gesättigt werden muß. Der Niederschlag ist eine Mischung von Ag und $Cu(OH)_2$. $AgNO_3$, $NiSO_4$ zeigen analoges Verhalten. Auffallend ist, daß, je mehr man das Ag im Achatmörser verreibt, es um so weniger in seinen Lösungsmitteln löslich wird. Bei der Elektrolyse in alkal. Lsg. erhält man an der Anode einen braunen Niederschlag, der sich in ammoniakal. H_2O mit brauner Farbe löst. In essigs. coll. Lsg. entsteht an der Kathode ein brauner, in verd. NH_3 l. Niederschlag. *Tr.*

R. Abegg und A. J. Cox. Über die Löslichkeitsverhältnisse einiger schwer löslicher Silbersalze[2]). — Die Löslichkeiten wurden durch Messungen teils der Hydrolyse, teils der EMK von Ketten des Kalomeltypus, teils durch Bestimmungen der Löslichkeiten der Salze in Ammoniak bestimmt. Experimentell untersucht wurden das Borat, Chromat, Carbonat, Oxyd und Rhodanid. Die Löslichkeiten dieser und mehrerer anderer, wenig löslicher Silbersalze wurden unter Benutzung der Literaturangaben berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. *Bdl.*

W. R. Whitney und A. C. Melcher. Eine Untersuchung der Ammoniaksilberverbindungen in Lösung[3]). — Obgleich über diesen Gegenstand schon versch. Mitteilungen vorliegen, so halten Vff. doch ihre neuen Mitteilungen insofern für wichtig, da sie den Beweis der Bildung des Ions $Ag(NH_3)_2$ nach einer ganz unabhängigen Methode, der elektrischen Übertragung erbringen und viele der früheren Untersuchungen anstatt mit Silbersalzen mit Silberhydroxyd gemacht worden sind. Geht ein elektrischer Strom aus einer Lsg., die NH_3 und Ag-Nitrat oder -Sulfat enthält, in eine benachbarte Lsg. eines neutralen Na-Salzes, so wandert ein Ion von der Formel $Ag_n(NH_3)_{2n}$ in die letztere Lsg. Der Gefrierpunkt von NH_3-Lsgg. wird durch Lösen von Ag_2O in diesen so gut wie nicht verändert. Das Leitfähigkeitsäquivalent des Ammoniaksilberhydroxydes ist

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 543—546. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 1—12. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 69—83.

so groß und verändert sich so langsam mit der Vermehrung der Verdünnung, daß man annehmen muß, daß diese Verb. nahezu vollständig dissoziiert ist. Das Ammoniaksilberhydroxyd entspricht der Formel $Ag_n(NH_3)_{n+1}(OH)_n$. Bei 25° ist die Löslichkeit des Silberoxydes in NH_3-Lsgg. fast genau proportional der Konz. der letzteren zwischen den untersuchten Grenzen von 0,2 bis 1,5 Mol. Das Verhältnis der Löslichkeit zur NH_3-Konz. ist, wenn man beide in Äquivalenten ausdrückt, 1 : 3,31. Das Verhältnis der Löslichkeit des AgCl zur Konz. des NH_3 nimmt ab in dem Maße, wie die Konz. des letzteren abnimmt, schließlich erreicht es bei mäßiger Verdünnung (etwa 0,025 Mol.) einen nahezu konst. Wert (1 : 20,2). Die Löslichkeit des AgBr ist zwischen den Grenzen von 0,08 und 0,45 Mol. proportional der NH_3-Konz. Das Verhältnis ist 1 : 289. Die Konstanz dieses Verhältnisses entspricht der Formel $Ag_n(NH_3)_{n+1}Br_n$. Das Verhältnis der Löslichkeiten von Silberoxyd und -chlorid in verdünntem Ammoniak ist dasselbe, wie das Verh. ihrer Löslichkeiten in H_2O, d. h. $Ag(NH_3)_2R'$. Die Löslichkeit von AgBr in H_2O bei 25° wurde zu $0{,}99 \times 10^{-6}$ und $0{,}95 \times 10^{-6}$ gefunden, wenn man sie unter der Annahme der Proportionalität aus den relativen Löslichkeiten des Silberbromids und -oxyds in NH_3 einerseits und des AgBr und AgCl andererseits berechnet. Die Löslichkeit von Silberoxyd in NH_3 ist bei 0° viel größer als bei 25°, obgleich das Umgekehrte hinsichtlich seiner Löslichkeit in H_2O der Fall ist. Dies spricht für eine geringere Dissoziationstendenz des kompl. Ions in seine Komponenten bei niederer Temp. *Tr.*

A. Reychler. Existiert ein monoammoniakalisches Silbernitrat[1])? — Vf. hat vor 20 Jahren aus einer sehr konz. Lsg. von äquimol. Mengen von $AgNO_3$ und NH_3 eine Kristallisation erhalten, für die er die Zus. $AgNO_3 . NH_3$ annahm. Kurilow[2]) nimmt nun in diesem Körper ein krist. Gemisch von freiem $AgNO_3$ und von $AgNO_3(NH_3)_2$ an. Vf. hat deshalb seine früheren Versuche wiederholt und bestätigt unter geringen Abänderungen die Beobachtungen des genannten Forschers. Es bemerkt Vf. hierzu noch auf Grund seiner Verss., daß es sich hier nicht bloß um ein krist. Gemisch, sondern um eine kombinierte Kristallisation, um die Bildung einer festen Lsg. handelt. Zwischen $AgNO_3$ und $AgNO_3(NH_3)_2$ scheinen Beziehungen hinsichtlich des Isomorphismus und der wechselseitigen Lsg. zu bestehen, so wie sie zwischen $AgNO_3$ einerseits und KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3 andererseits existieren. Es ist eine Verb. $AgNO_2NH_3$ bereits bekannt. Ein Mol. $AgNO_2$ ist unter Wärmeentw. in einer wäss. Lsg. von ein wenig mehr als 1 Mol. NH_3 löslich. Diese Erscheinung ist keineswegs von einer Fällung von Silberoxyd begleitet und das einfache Abkühlen oder langsames Verdampfen der Lsg. gibt je nach der Konz. des Systems und der NH_3-Menge kleine Prismen oder massive Kristalle. Die gelbe Subst. entspricht der Formel $AgNO_2 . NH_3$. *Tr.*

H. Euler. Über Silberammoniakbasen und Silbercyanwasserstoffsäure[3]). — Vf. hat die mit Ag_2O und NH_3 bzw. CH_3NH_2 entstehenden Basen mittels physik. Methoden untersucht. Aus den Leitfähigkeiten der Lsgg. ergibt sich, daß Ag_2O mit NH_3 zu einer sehr starken Base

---

[1]) J. chim. phys. 1903, S. 345—357. — [2]) Bull. Acad. St. Petersb. **17**, 149. — [3]) Ber. **36**, 1854—1860.

zusammentritt, deren Dissoziationsgrad denjenigen der Alkalien noch übertrifft. Durch die Gefrierpunktserniedrigungen wurde festgestellt, daß die Auflösung von Ag_2O den Gefrierpunkt von NH_3-Lsgg. kaum erniedrigt. Die Zahl der gel. Moll. wird also durch die Auflösung nicht verändert. Die aus der Berechnung der EMK erhaltenen Resultate geben übereinstimmend mit Bodländers Resultaten als Zus. des Kations der Base $Ag(NH_3)_2$. In Tabellen sind dann die Messungen der EMK von Konz.-Elementen, die nach einem bestimmten Schema zusammengesetzt sind, zusammengestellt. Als Mittelwerte aus den Messungen von Chlorid (Bodländer) und an der freien Base ergeben die elektr. Mess. $k = 6{,}4 \cdot 10^{-8}$, die Löslichkeitsbest. $k = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$. Versuche von Ag_2O und CH_3NH_2 zeigten, daß die Auflsg. von Ag_2O den Gefrierpunkt von CH_3NH_2-Lsgg. nur unerheblich ändert. Die Base hat die Zus. $\overset{+}{Ag}(CH_3 \cdot NH_2)_2OH$ und ist etwa fünfmal unbeständiger als die NH_3-Base bei gl. Temp. Mit der schwachen HCN bildet Ag die starke *Silbercyanwasserstoffsäure*, die in die Ionen $\overset{-}{Ag}(CN)_2$ und $\overset{+}{H}$ gespalten ist. Dieselbe erhält man in fester Form durch Auflösen von AgCN in HCN und Eindunsten der Lsg. Nadelförmige Kristalle. $k_{18} = 0{,}00162$. *Tr.*

H. Euler. Über komplexe Silberionen[1]). — Wird reinstes Ag_2O in CH_3NH_2 bzw. $C_2H_5NH_2$ gelöst, so besteht bei beiden Basen angenäherte Proportionalität zwischen ihrer Konz. und derjenigen des gel. Ag_2O. Als Vf. nun die Löslichkeit von AgCl in Aminbasen ermittelte, erhielt er sowohl in bezug auf absol. Größe der Löslichkeiten als auf den Verlauf der Kurve ganz andere Ergebnisse als Wuth[2]). Es bestand zwischen Löslichkeit des AgCl und den Konzz. der Aminlsgg. angenäherte Proportionalität. Für das Kation der freien Silbermethylaminbase hat Vf. früher durch Gefrierpunktsbestimmungen die Zus. $Ag(CH_3NH_2)_2$ ermittelt und zwar für Konz. von 1 normal bis 0,02 normal. Aus der Löslichkeit des AgCl in einer 1 n-CH_3NH_2-Lsg. berechnet sich die Dissoziationkonstante des Silbermethylaminions $k = 1{,}54 \cdot 10^{-7}$. Der Silberäthylaminkomplex entspricht seiner Dissoziation nach fast vollkommen dem Silberammoniakkomplexe. Messungen an der Base $Ag(NH_3)_2OH$ ergaben aus der Löslichkeit des Ag_2O in H_2O und der für 25° bestimmten Löslichkeit in 0,1 n-NH_3, daß $k = 4{,}1 \cdot 10^{-8}$. Bodländer gibt nach einer Berechnung aus der Löslichkeit des Ammoniaksilberchlorids den Wert der Konst. zu $6{,}88 \cdot 10^{-8}$ an. Zwischen 10 und 25° ändert sich weder für Ag_2O noch für AgCl die Löslichkeit in NH_3-Basen stark mit der Temp. Bei einer Temp.-Steigerung von etwa 10° verdoppelt sich die Konst. k des Silbermethylaminkomplexes, für Silberäthylamin tritt die Verdoppelung der Konst. etwa innerhalb 8° ein. Die Dissoziation des Ions $\overset{+}{Ag}(NH_3)_2$ ist viel größer als diejenige des Ions $\overset{-}{Ag}(CN)_2$. *Tr.*

G. Bodländer und W. Eberlein. Über die Zusammensetzung der in Lösungen existierenden Silberverbindungen des Methyl- und Äthylamins[3]). — Wuth[4]) ist unter Benutzung der von Bodländer und

[1]) Ber. 36, 2878—2885. — [2]) Ber. 35, 2415. — [3]) Ber. 36, 3945—3951. — [4]) Ber. 35, 2415.

Fittig[1]) abgeleiteten Formeln bei der Messung der Löslichkeiten von AgCl und AgBr in obigen Basen für die Äthylaminverbb. zu keiner einfachen Formel, für die $CH_3 . NH_2$-Verbb. zu den Formeln $(AgCl)_3 CH_3NH_2$ und $(AgBr)_3 CH_3NH_2$ gelangt. Da aus Wuths eigenen Messungen sich genannte Formeln als falsch erweisen, so haben Vff. diese Ergebnisse nachgeprüft und weitere Untersuchungen dieser kompl. Verbb. ausgeführt. Bei dieser Nachprüfung stellten sich die Messungen von Wuth als durchaus falsch heraus. Die wirklichen Löslichkeiten sind bis 17 mal so groß, wie die bei gl. Konz. der Base von Wuth gefundenen. Zu gleichen Resultaten ist auch Euler[2]) gelangt, der allerdings nur die Löslichkeiten des AgCl in diesen Basen untersuchte. Auch stimmt ferner die von Vff. aus genannten Bestimmungen abgeleitete Formel der kompl. Verbb. mit derjenigen überein, die sich aus Messungen der EMK von Konz.-Ketten ergibt. Bei den Lsgg. in $C_2H_5NH_2$ scheinen analog wie bei den Lsgg. von Ag-Salzen in konz. NH_3 neben der Verb. mit 2 Mol. Base auch in geringer Menge solche mit 3 Mol. Base vorzukommen. Es enthalten daher die Ag-Salze in den CH_3NH_2- und $C_2H_5NH_2$-Lsgg. hauptsächlich Moll. der Formeln $Ag(CH_3 . NH_2)_2X$ und $Ag(C_2H_5NH_2)_2X$, wo X den Säurerest bedeutet. *Tr.*

G. Bodländer. Über komplexe Silberverbindungen. — Vgl. diesen JB., S. 247. *Bdl.*

Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm. Über Thiocarbamidverbindungen des Silbers. — Vgl. diesen JB., S. 248. *Bdl.*

H. L. Wells. Über komplexe Doppel- und Tripelrhodanide des Silbers. — Vgl. diesen JB., S. 258. *Bdl.*

F. L. Shinu und H. L. Wells. Über komplexe Doppel- und Tripelrhodanide von Cäsium, Kobalt und Silber. — Vgl. diesen JB., S. 257. *Bdl.*

H. W. Foote. Über komplexe Kaliumsilberrhodanide. — Vgl. diesen JB., S. 256. *Bdl.*

E. Mulder. Eine neue Reaktion vom Silberdioxyd $[Ag_2O_2]$[3]). — Bekanntlich löst sich Ag_2O_2 in konz. H_2SO_4 sowohl als auch in konz. HNO_3 mit brauner Farbe. Gibt man hingegen zu einer Lsg. von Diphenylamin in konz. H_2SO_4 eine Lsg. von Ag_2O_2 in konz. H_2SO_4 oder nicht gelöstes Ag_2O_2, so erhält man eine blaue Färbung, die im ersten Falle besser ausfällt. Eine blaue Färbung kann man auch erhalten, wenn man zu einer Lsg. von Diphenylamin in H_2SO_4 als oxydierendes Agens H_2O_2 zufügt. Gibt man dann noch H_2O_2, das mit dem 10-fachen Vol. H_2O verdünnt ist, hinzu, so wird die blaue Färbung nach einiger Zeit grün und schließlich braun. Wird jetzt konz. H_2SO_4 von neuem zu der braun gefärbten Lsg. hinzugegeben, so tritt wieder die grüne Färbung auf, um schließlich wieder von neuem in braun umzuschlagen. Die Feuchtigkeit scheint die Beständigkeit des Körpers mit blauer Farbe zu vermindern. Rauchende H_2SO_4 zu einer blauen Lsg. gefügt, veranlaßt eine blauviolette Färbung. *Tr.*

E. Mulder. Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Oxyd, das Dioxyd, das Carbonat und das Nitrat des Silbers[4]). —

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 592. — [2]) Ber. 36, 2878. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 401—404. — [4]) Daselbst, S. 388—400.

Bekanntlich nimmt man an, daß Ag_2O und H_2O_2 sich im Sinne der Gl. $Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + OO + H_2O$ zersetzen. Man könnte daher weiterhin annehmen, daß Ag_2O_2 und H_2O_2 sich im Sinne der folgenden Gl. $Ag_2O_2 + H_2O_2 = Ag_2O + H_2O + OO$; $Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + OO$ umsetzen könnten. Die Versuche zeigen nun, daß, wenn man von Ag_2O_2 ausgeht, das aus Silberperoxydnitrat ($3\,Ag_2O_2 . NO_5Ag$) bereitet ist und das wohl als reinstes Ag_2O_2 anzusehen ist, diese Zersetzung fast gleich Null ist. Die beiden Stoffe reagieren nicht in dem oben angedeuteten Sinne, vorausgesetzt, daß beide rein sind. Auf trockenem Wege bereitetes Ag_2O reagiert auf H_2O_2 nur katalytisch, dasselbe scheint auch bei Ag_2O_2 der Fall zu sein, d. h. die Oxyde bleiben dieselben nach der Rk. Auch Ag_2O, das auf feuchtem Wege bereitet ist, zeigt in Ggw. von H_2O_2 nur eine katalytische Rk., Ag_2O bleibt unverändert. Ag_2CO_3 und H_2O_2 wirken so aufeinander ein, daß CO_2 frei wird und Ag_2O katalytisch reagiert. $AgNO_3$ und H_2O_2 zeigen keine Rk. Als Silberperoxydnitrat mit H_2O_2 stehen blieb, trat Verlust an O ein. *Tr.*

E. Mulder. Freiwillige Zersetzung des Silberperoxydnitrats[1]). — Vf. hat die Zersetzungsgeschwindigkeit von $3\,Ag_2O_2 . NO_3Ag . 2\,O$ quantitativ verfolgt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit bezieht sich nur auf einen Teil des Mol., das Silberoxynitrat $NO_3Ag . 2\,O$, das einen Teil der obigen Verb. ausmacht. Die Verb. zersetzt sich beim Erwärmen mit H_2O, sowie auch bei gew. Temp., jedoch sehr langsam, in Ag_2O_2, das ungelöst bleibt, während $AgNO_3$ in Lsg. geht und O frei wird. Besonders auffallend ist, wie aus den angeführten Beispielen zu ersehen ist, die Regelmäßigkeit dieser Zersetzungsgeschwindigkeit. Als die Substanz 5 Jahre aufbewahrt worden war, konnte ein Gewichtsverlust von 0,015 g O pro 1 g Subst. konstatiert werden. Die Berechnung ergibt, daß 12 Jahre nötig sein würden, bis die 2 O entsprechende Menge O abgegeben worden ist. *Tr.*

E. Mulder. Über die Strukturformel des sogenannten Silberperoxydnitrats[2]). — Von Tanatar ist für Ag_7NO_{11} anstatt der Formel $3\,Ag_2O_2 . NO_5Ag$ eine andere Strukturformel $2\,Ag_3O_4 . NAgO_3$ vorgeschlagen worden. Nach Vf. scheint $3\,Ag_2O_2 . NO_5Ag$ besser mit den versch. Tatsachen vereinbar, als die andere Formel. Tanatar stützt seine Beweise hauptsächlich auf ein Prod. Ag_7FO_8, das sich bei der Elektrolyse von FAg bildet. Da eine Verb. von F und O nicht existieren kann, so müßte die Verb. der Formel $2\,Ag_3O_4 . FAg$ und nicht $3\,Ag_2O_2 . FO_2Ag$ entsprechen. Das Verhalten von H_2O_2 gegen Ag_2O, Ag_2O_2, einige Ag-Salze sowie Silberperoxydnitrat läßt die Annahme einer Verb. Ag_3O_4 nicht zu. Die Existenz von $Ag_3O_4 = Ag_2O_2 + AgO_2$ würde die weitere Existenz eines Silbersuperoxydes AgO_2, das bisher noch unbekannt ist, zur Folge haben. Auch Silberperoxydnitrat ($3\,Ag_2O_2 . NO_5Ag$) verhält sich gegen H_2O_2 wie Ag_2O_2. *Tr.*

A. Lottermoser. Über colloidale Halogensilber[3]). — Vf. hat auf einem neuen, sehr einfachen Wege sehr reines Jodsilberhydrosol bereitet. Als Denigès zur Bestimmung der CNH mit $AgNO_3$ den End-

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 385—386. — [2]) Daselbst, S. 405—406. — [3]) J. pr. Chem. [2] 68, 341—343.

punkt der Rk. durch Ausscheidung von AgJ unter Zuhilfenahme von JK als Indikator kenntlich machte und das bei Ggw. von NH_3 ausgeschiedene AgJ filtrieren wollte, ging dieses meist durchs Filter, was genannter Autor durch NH_4Cl-Zusatz vermeiden konnte. Vf. zeigt nun, daß dieses bei der gen. maßanalytischen Methode auftretende AgJ teilweise nicht als Gel abgeschieden wird, sondern im Hydrosolzustande verbleibt. NH_4Cl führt einfach das Hydrosol des AgJ in das Gel über. Vf. hat nun gefunden, daß in konz. Lsgg. JK und $AgNO_3$ in Ggw. von NH_3 sich vollständig zum Gel von AgJ umsetzt, während bei Konzz., die 2 Proz. nicht überschreiten, nur Hydrosolbildung eintritt, wenn man die Ag-Lsg. in überschüss. JK-Lsg. eingießt. Dies durch Elektrolyte (NH_3, KNO_3, JK) verunreinigte Hydrosol des AgJ wird durch Dialyse weiter gereinigt, enthält jedoch dann immer noch etwas NH_3. Frei davon kann man das Hydrosol gewinnen, wenn bei obiger Bereitung der NH_3-Zusatz unterbleibt. Bei Abwesenheit von NH_3 läßt sich durch Umsetzung von KBr und $AgNO_3$ das Hydrosol des AgBr bereiten. Bei $AgNO_3$ und NaCl entsteht eine in der Durchsicht bläulich getrübte Fl., die bald AgCl absetzt. *Tr.*

D. Strömholm. Über ein Doppelsalz des Jodsilbers [1]. — Behandelt man Lsgg. von Tetraäthylammoniumjodid mit Ag-Salzen, so erhält man nicht gelbe, sondern weiße Fällungen. Es bildet sich nämlich das Doppelsalz $(C_2H_5)_4NJ + 2\,AgJ$. Dasselbe bleibt selbst beim Erhitzen bis auf 215° rein weiß, höher erhitzt schmilzt es und hinterläßt schließlich AgJ. Zur Darstellung dieses sehr beständigen Salzes versetzt man eine Lsg. von $(C_2H_5)_4NJ$ mit etwa der Hälfte der zur völligen Umsetzung berechneten Menge $AgNO_3$ und wäscht dann das gesammelte Produkt mit 1,5 %iger $(C_2H_5)_4NJ$-Lsg. nach. Gegen Licht ist das Salz beständig. *Tr.*

Alph. Steger. Mischkristalle von Quecksilberjodid und Silberjodid [2]. — Die versch. Schmelzen aus HgJ_2 und AgJ erstarren zu Mischkristallen. Von 0 bis 5 Proz. AgJ erhält man eine kontinuierliche Reihe (α) des rhomb. HgJ_2, von 20 bis 100 Proz. AgJ eine Reihe (β) des regul. AgJ. Die zwischenliegenden Mischungen erstarren unter 242° zu einem Konglomerat der α_5- und β_{20}-Mischkristalle. Die Grenzen des Entmischungsgebietes erweitern sich bei sinkender Temp., bis sie bei 132° zwischen 2 und 35 Proz. AgJ liegen. Rhomb. HgJ_2 geht bei 127° in tetragon. (α') über. Ist AgJ beigemischt, so erhöht sich die Temp. auf 132°. Bei dieser Temp. wandeln sich alle Mischungen von 2 bis 35 Proz. AgJ um, α-Krist. machen α'-Krist. Platz, die jedoch 10 Proz. AgJ enthalten, es entsteht also von 132° ein Gebiet für Komplexe aus $\alpha' + \beta$-Mischkristallen. Bei 118° haben die β-Mischkrist. einen Gehalt von 40 Proz. AgJ bekommen. Regul. AgJ geht bei 147° in hexagon. (β') über. Durch Beimischung von HgJ_2 wird die Temp. bis 135° bei 90 Proz. AgJ erniedrigt. Es entstehen β'-Mischkristalle, die nur sehr wenig HgJ_2 enthalten. β-Mischkristalle mit 40 bis 90 Proz. AgJ zeigen eine Umwandlung, die bei 158° eine Maximumtemp. aufweist bei 66 Proz. AgJ. Vermutlich wandeln sich die β-Kristalle in die Verb. $HgJ_2 . 2\,AgJ$ (D)

---

[1] Ber. **36**, 142—143. — [2] Zeitschr. physik. Chem. **43**, 595—628.

um. Die Temp. der Bildung von D wird beiderseits erniedrigt. Nach der Seite des AgJ bis zu 135° bei 90 Proz. AgJ, wo die Umwandlungskurve von β in D, der Umwandlungskurve von β in β' begegnet. In diesem Schnittpunkte der beiden Kurven findet totale Umwandl. der β-Mischkrist. von 90 Proz. in β'-Mischkrist. (fast reines AgJ) und D statt. D scheint sich jedoch andererseits bis zu 85 Proz. mit AgJ mischen zu können. An der anderen Seite wird die Temp. der Umwandl. in D bei zunehmendem HgJ_2-Gehalt bis zu 118° erniedrigt bei 40 Proz. AgJ. Daselbst wird die Kurve geschnitten, welche die Grenze der β-Mischkrist. angab, welche neben α'-Mischkrist. bestehen. In diesem Punkte tritt eine Zerlegung der β-Mischkrist. von 40 Proz. in α'-Krist. von $\pm$ 10 Proz. AgJ und in D ein, das aber seinerseits sich auch mit HgJ_2 mischt bis zu $\pm$ 50 Proz. AgJ. Bei weiterer Temperaturerniedrigung bleiben α'-, β'- und D-Mischkrist. bestehen bis zu 50 bis 45 Proz., wo das Doppelsalz eine Umwandl. erleidet, wobei es von Rot in Gelb übergeht. *Tr.*

R. Fanto. Über Silberjodidnitrat und Silberjodid [1]). — Bei der bekannten Zeiselschen Methoxylbestimmungsmethode soll beim Einleiten von CH_3J in die alkoh. $AgNO_3$-Lsg. eine Doppelverb. von AgJ und $AgNO_3$ sich bilden, die Zeisel nur qualitativ untersucht hat. Vf. hat nun diese Verb. zwecks Analyse dargestellt, indem er das Gemenge von CO_2- und CH_3J-Dampf nicht in die $AgNO_3$-Lsg., sondern nur auf deren Oberfläche leitete, während die Fl. durch Rühren in steter Bewegung blieb. Man erhält so kleine, glänzende Kristallnadeln, bei rascherer Bildungsweise einen weißen, voluminösen Niederschlag. Wenn nicht gewisse Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, ist der genannten Verb. leicht AgJ beigemengt. Das *Silberjodidnitrat* entspricht der Formel $AgJ.2AgNO_3$, ist gegen Licht nahezu unempfindlich, an feuchter Luft zersetzt es sich. Smp. 118 bis 119°. Da über die D. von gefälltem AgJ die Angaben versch. Forscher von 5,02 bis 5,91 schwanken, so hat Vf. die DD. versch. Präparate, von denen das erste durch kalte Zers. der Doppelverb. mit H_2O, das zweite in derselben Weise auf warmem Wege, das dritte aus $AgNO_3$ und JK in der Kälte, das vierte in gleicher Weise in der Wärme bereitet war, untersucht. Er erhielt die Werte D^{15}_{15} 5,66; 5,79; 5,64; 5,79. *Tr.*

H. Pélabon. Über die Schmelzbarkeit von Mischungen von Antimonsulfür und Schwefelsilber [2]). — Gibt man zu Sb_2S_3 regelmäßig zunehmende Mengen von Ag_2S, so beobachtet man, daß der Erstarrungspunkt der homogenen Mischungen unregelmäßige Veränderungen mit dem Verhältnis des Ag_2S zeigt. Vf. hat nun eine Schmelzkurve konstruiert, indem er als Abscisse das Verhältnis R, d. h. die Menge des Ag_2S zur Ges. Menge der Mischung, als Ordinate die Temp. des Erstarrens eintrug. Diese Kurve bildet zwei Maxima-Ordin., welche die Existenz zweier Verbb., $Sb_2S_3.Ag_2S$ und $Sb_2S_3.3Ag_2S$, anzeigen. Außerdem weist die Kurve drei Minima-Ordinaten auf, die nur wenig verschieden sind und drei eutektischen verschiedenen Mischungen entsprechen. *Tr.*

---

[1]) Monatsh. Chem. **24**, 477—481. — [2]) Compt. rend. **136**, 1450—1452.

H. Pélabon. Über die Schmelzbarkeit der Mischungen von Wismutsulfür und Schwefelsilber, von Wismutsulfür und Schwefelantimon[1]). — Ag_2S und BiS geben beim Zusammenschmelzen homogene Fll., von denen man leicht den Punkt des beginnenden Festwerdens bestimmen kann. Die Kurve der Schmelzbarkeit solcher Mischungen hat Vf. konstruiert, indem er als Ordinaten die Temp. des Festwerdens, als Abscissen die entspr. Werte des Verhältnisses des Ag_2S zur Ges. Menge der Mischung einzeichnete. R bezeichnet dieses Verh. in Prozenten. Die Kurve ist eine vieleckige Linie mit zwei Minima- und einer Maximum-Ordin. Die beiden Minima-Ordin. sind die Temp. des Festwerdens von zwei eutektischen Mischungen, deren Werte R = 6,5 und R = 72 sind. Die Max.-Ordin. entsprechen einer Verb. $Ag_2S . 4 BiS$ bzw. einer Verb. $Ag_2S . 2 BiS$. Viel einfacher erwies sich die Schmelzkurve von BiS und Sb_2S_3, die nur aus 3 Tln. besteht. Die Erstarrungstemp. vermindert sich fortwährend in dem Maße, wie Sb_2S_3 in der Mischung zunimmt. Die Knicke der Kurven entsprechen $3 BiS . Sb_2S_3$ bzw. $BiS . 4 Sb_2S_3$. *Tr.*

H. Pélabon. Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsilber in Gegenwart der Sulfide des Antimons und Arsens[2]). — Erhitzt man im Vakuum zur dunklen Rotglut Ag_2S mit den Trisulfiden von Sb und As, so erhält man bewegliche Fll., die beim Erkalten unter beträchtlicher Vol. Vermehrung erstarren. Die festgewordenen Substanzen sind vollkommen homogen. Vf. hat im Anschluß hieran die Einw. von H auf diese Sulfidmischungen bei einer Temp. untersucht, die über ihren Smpp. liegt. Läßt man die Körper im geschl. Rohre aufeinander einwirken, so ist die Rk., welches Verhältnis man für die Sulfide auch wählen mag, eine begrenzte, wie es für Ag_2S bzw. Sb_2S_3 einzeln auch der Fall ist. Vf. hat nun R, d. h. das Verhältnis des partiellen Druckes von H_2S zum Ges. Drucke der Gasmischung ermittelt. Es ergab sich, daß R sich vermehrt mit dem Verh. des Sb_2S_3 in der Mischung. Konstruiert man eine Kurve, indem man als Abscissen die Gew. des Ag_2S, als Ordinaten die entspr. Werte von R einträgt, so zeigt diese eine sehr deutliche Biegung bei dem Punkte, dessen Abscisse annähernd das Mittel von $Sb_2S_3 . Ag_2S$ und $Sb_2S_3 . 2 Ag_2S$ darstellt. Bei Mischungen von Ag_2S und As_2S_3 nimmt der Wert für R erst sehr rasch ab, wenn das Gew. des Ag_2S unter 3 g, dann tritt langsame Verminderung ein. Für 0,5 g As_2S_3 ist R bei 1 g Ag_2S und 630° nahezu 1. *Tr.*

. E. Mulder. Versuch der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Silberseleniat[3]). — Die Elektrolyse wurde so ausgeführt, daß die Lsg. mit Ag_2CO_3, das sich auf einem Filter befand, neutral gehalten wurde. Silberseleniat befand sich auf einem zweiten Filter, um die Lsg. gesättigt zu erhalten. Der Versuch wurde 3 Tage und Nächte ohne das geringste positive Resultat durchgeführt. *Tr.*

Edward Divers. Silberhyponitrit[4]). — Vf. korrigiert die von Wieland[5]) gemachte Angabe bezüglich des Silberhyponitrits. Dieses Salz ist nicht explosiv, wie auch in der Originalabhandlung zu lesen ist. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **137**, 920—922. — [2]) Daselbst **136**, 454—456. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 387. — [4]) Ber. **36**, 2878. — [5]) Daselbst, S. 2566.

Julius Wagner. Zur Isomerie der Cyanverbindungen [1]). — Man kann die bei Darst. der Isonitrile aus Cyaniden der Schwermetalle zunächst entstehenden Doppelverbb. von Isonitrilen mit Metallcyaniden auch als Ester von Metallcyanwasserstoffsäuren betrachten. Es wäre demnach eine Verb. von Äthylcarbylamin mit AgCN als Äthylester der Silbercyanwasserstoffsäure, $C_2H_5Ag(CN)_2$, zu betrachten. Mindestens einer (CN) Gruppe käme dann die Isostruktur zu. Man müßte eine solche Verb. aus $Ag.Ag(CN)_2$ bereiten können. Eine bimolekulare Verb. erhält man, wenn Kaliumsilbercyanid mit $AgNO_3$ in nicht ganz ausreichender Menge gefällt wird. Das einfache Cyanid entsteht beim Ansäuern der Lsg. der ersten Substanz. Die Cyanide haben versch. Mol.Gew., wie durch die Sdp.-Methode und aus der Leitfähigkeit ermittelt wurde. *Tr.*

Eduard Jordis und Wilh. Stramer. Über Zersetzungen in cyankalischen Silberbädern [2]). — Es wird zunächst darauf hingewiesen, daß cyankalische Ag-Bäder während des Betriebes Verluste an Cyan erfahren, für die man keine rechte Erklärung hat. Es sind deshalb solche Bäder im Betriebe näher studiert worden, und sind gleichzeitig Untersuchungen darüber angestellt worden, wie sich ein mit AgCl angesetztes, also Cl-Ionen enthaltendes Bad im Gegensatz zu den mit AgCN angesetzten Bädern verhält. Daß CO_2 nicht allein auf die cyankalische Lsg. zersetzend einwirkt, ist von Stockmeyer schon nachgewiesen worden. Alle Silberbäder enthalten NH_3, $CN.NH_4$ und HCOOK. In Tabellen haben Vff. die Beobachtungen an stromlosem und arbeitendem Cyanbade zusammengestellt. Der KCN- und K_2CO_3-Gehalt wurde titrimetrisch bestimmt. Diese Verss. lehrten, daß anfangs CO_2 aufgenommen wird, ohne die entspr. Menge CN zu verdrängen, später ist mehr CN verschwunden, das spricht für Nebenrkk. Beim arbeitenden Bade ist CN-Verlust und CO_2-Zunahme größer als beim stromlosen, bei beiden Lsgg. gehen jedoch Zu- und Abnahme parallel, so daß atmosph. Einflüsse vorliegen müssen. Ein Chloridbad muß noch häufiger regeneriert werden als das Cyanbad. Die Frage, wo die CN-Mengen bleiben, die mehr verschwinden als der CO_2 entspricht, konnte nur zum Teil beantwortet werden. Die Zahl der Körper, die in lange gebrauchten Bädern vorliegen, scheint eine recht große zu sein. Vorläufig wurde außer reduzierenden Stoffen nur Oxalsäure und Essigsäure nachgewiesen, die jedoch auch erst sek. Prodd. sein können. *Tr.*

G. Langbein u. Co. Stromausbeute in cyanidhaltigen Silberbädern [3]). — Da Pfannhauser jr. die Langbeinsche Angabe, daß die Stromausbeute in Ag-Bädern 98 bis 99 Proz. betrage, bestreitet, und die Stromausbeute ohne weiteres mit 100 Proz. ansetzt und nur 99 Proz. für den Fall annimmt, daß die Waren behufs Erzielung eines weißen Tones noch einige Zeit stromlos im Silberbade hängen bleiben, so sieht sich Vf. veranlaßt, die Bestimmungen nochmals zu wiederholen. Es zeigte sich hierbei, daß in keinem Falle 100 Proz. erreicht wurden und somit die Pfannhauserschen Angaben falsch sind. Die Strom-

[1]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1902, II, 1. Heft, S. 69—70; Ref. Chem. Centr. 74, II, 827. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 572—575. — [3]) Daselbst, S. 979—980.

ausbeute ist ferner in nicht verunreinigten Bädern mit höherem Ag-Gehalt größer als in solchen mit geringerem Ag-Gehalt, und zwar steigt die Differenz mit zunehmender Stromdichte zugunsten des Ag-reicheren Elektrolyten. In den bewegten reinen Bädern ist die Stromausbeute durchschnittlich geringer (0,35 bis 0,97 Proz.) als in nicht bewegten Bädern und die unausbleiblichen Verunreinigungen der Ag-Bäder durch fremde Metallsalze drücken die Stromausbeute herab. Wenn man daher die Pfannhausersche voltametrische Wage zur Gew. Best. der Ag-Niederschläge verwendet, so muß man auf die Stromausbeute, die unter ganz normalen Verhältnissen bis zu 0,5 Proz. schwankt, je nachdem das Ag-Bad in Ruhe befindlich oder bewegt wird, Rücksicht nehmen. *Tr.*

Gold.

H. Erdmann. Vorkommen und Gewinnung des Goldes im nördlichen Asien [1]). — Mit diesem Vortrage sucht Vf. auf Grund seiner Erfahrungen, die er bei seiner China- und Japanreise gesammelt hat, der Frage näher zu treten, wie Deutschland künftig seinen nicht unerheblichen Bedarf an Au decken könne. Er bespricht die Goldvorkommnisse, erklärt, wie Au in den Quarz gelangen könne, spricht von der Entstehung sek. Goldlagerstätten und von den versch. Methoden der Goldgewinnung. *Tr.*

J. M. Maclaren. Beobachtungen über die Wirkung organischer Stoffe auf die Ablagerung von Gold in Gängen [2]). — Daß eine Reduktion des Au zuweilen mehr durch organ. Stoffe als durch Sulfide erzielt wird, dafür werden folgende Tatsachen als Beweis angeführt. Die Riffe des Gympfic-Goldfeldes in Queensland führen nur, wo sie C-haltige Schiefer durchdringen, Gold, obwohl solche nicht mehr Pyrit als sonstige durchsetzte Gesteine aufweisen. Ferner liegen in metamorphem graphitführendem Granit die Riffe im Goldfeld zu Croydon und sind von graphitreichem Kaolin eingefaßt. Reich sind sie, wo viel Graphit, arm, wo viel Pyrit zugegen ist. Schließlich sind zu Ballarat solche Riffe am reichsten, wenn sie dunklen C und pyrithaltigen Tonschiefer durchsetzen. *Tr.*

Cyanid-Gesellschaft. Verfahren zur Cyanidlaugerei von Golderzen und dergleichen. [D. R.-P. Nr. 138867] [3]). — Zur Cyanidlaugerei von Golderzen benutzt man an Stelle von Cyankalium die rohe, durch Umschmelzen des aus Carbiden oder Carbidbildungsgemischen und Stickstoff unter Anwendung von Flußmitteln erhaltene Schmelze ohne weitere Reinigung als etwaige Entfernung des überschüssigen Kohlenstoffs. *Op.*

N. Averkieff. Über die Fällung kristallinischen Goldes durch Formaldehyd [4]). — Bekanntlich läßt sich Au durch die üblichen Reduktionsmittel (Oxalsäure, Eisensulfat, SO_2) nur schlecht in gut krist. Form niederschlagen. Als Vf. aus einer Lsg. von Au in Königswasser dasselbe mit Oxalsäure ausfällte, nochmals löste, den Trockenrückstand in H_2O aufnahm, mit HNO_3 (1,4) die Lsg. stark ansäuerte und dann mit wässerigem HCOH versetzte, waren nach 6tägigem Stehen bei

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 360—363. — [2]) Brit. Assoc. Rep. 1901, S. 652; Zeitschr. Krist. **37**, 297; Ref. Chem. Centr. **74**, II, 18. — [3]) Patentbl. **24**, 445. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 329—335.

gew. Temp. dem bloßen Auge kenntliche Au-Kristalle gebildet. Erhitzt man nunmehr die vom Niederschlage getrennte Fl. 2 Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man weitere Mengen krist. Au, dessen Kristalle bei 50facher Vergrößerung gut zu sehen sind. Zur Abscheidung des Au in krist. Form ist eine stark saure, möglichst konz. Au-Lsg. nötig. Es wurde weiter geprüft, wie weit die vollständige Fällung sich ausdehnen läßt. Bei 0,005 g Au im Liter Lsg. liegt die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. Gleichzeitige Anwesenheit von Fe, Cu, Sb, Hg, Zn, Pb, Mn, Sn, As ist auf obige Rk. ohne Einfluß. Aus Lsgg. von $AuCl_3$ und $PtCl_4$ fällt HCOH beide Metalle aus bei gew. Temp., das letztere jedoch sehr langsam. Eine Trennung von Au und Pt kann auf die Verschiedenheit der Fällungsdauer basiert werden. Analog dem $AuCl_3$ verhält sich $AuBr_3$, die Fällung verläuft hier nur im allgemeinen langsamer. Die Au-Kristalle stellen eine Kombination von Kuben und Oktaëdern dar. D = 19,43095 des mit HCOH gefällten Au. *Tr.*

K. Friedrich. Über die Flüchtigkeit von Gold in Gemeinschaft mit Zink[1]). — L. Grünhut hat, gestützt auf eine ältere Literaturangabe von Hellot, in der Zeitschrift „Die Flamme" die Ansicht ausgesprochen, daß es sehr wahrscheinlich sei, daß sich Au in Gemeinschaft mit Zn in wesentlichen Mengen verflüchtigen könne. Auch beim Rösten des beim Mac-Arthur-Forest-Prozesses fallenden Zink-Gold-Schlammes wurde Au mit Zn verflüchtigt. Vf. weist nun darauf hin, daß bei dem letztgenannten Prozesse Au sich in feinster Verteilung auf der Zn-Oberfläche befinde, und daß nur ein schwacher Gasstrom nötig sei, um größere Mengen des am Zn leicht haftenden Au-Staubes fortzuführen. Die zur Nachprüfung der Hellotschen Angabe nötige Zn-Au-Legierung bereitete Vf., indem er in CNK das Zn einschmolz und dann das Au zusetzte. Es ergab sich, daß bei solchen Legierungen selbst bei 1500° die Au-Verluste so gering sind, daß man selbst bei noch höheren Temp. in Ggw. von Zn keine große Au-Mengen wird verflüchtigen können. Im elektr. Flammenbogen geht allerdings infolge der außerordentlichen Heftigkeit, mit der Zn verdampft, verhältnismäßig viel Au verloren, da in solchem Falle Au als solches oder in Berührung mit dem Zn mechanisch fortgerissen wird. *Tr.*

Ralph N. Maxson. Die jodometrische Bestimmung von Gold in verdünnter Lösung[2]). — Von Gooch und Morley[3]) ist eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von geringen Au-Mengen beschrieben worden, die sich auf folgenden Prozeß $3\,KJ + AuCl_3 = 3\,KCl + AuJ + J_2$ gründet. Da Rupp[4]) diese Methode für nicht hinreichend genau erachtet hat und deshalb eine andere Methode in Vorschlag brachte, bei der Au mittels überschüssiger As_2O_3 gefällt und das überschüssige As_2O_3 mit J titriert wurde ($3\,As_2O_3 + 4\,AuCl_3 + 6\,H_2O = 3\,As_2O_5 + 12\,HCl + 4\,Au$), so hat Vf. diese beiden Methoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit verglichen, und kommt dabei auf Grund seiner Versuche zu dem Schlusse, daß nach der Ruppschen Methode die möglichen Fehlerquellen etwa 16 mal so groß sind, als diejenigen nach der erst-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 269—271. — [2]) Sill. Amer. J. [4] **16**, 155—160; Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 81—87. — [3]) Sill. Amer. J. [4] **8**, 261. — [4]) Ber. **35**, 2011.

genannten Methode. Es sei deshalb die Ruppsche Methode für die Bestimmung sehr kleiner Au-Mengen nicht zuverlässig genug. *Tr.*

E. Rupp. Über die Titration kleinster Mengen [1]). — Vf. weist gegenüber Maxson darauf hin, daß bei einem Flüssigkeitsverbrauch von manchmal nur 0,1 ccm und Titrierlsgg. von $^1/_{1000}$ Verdünnung die Versuchsfehler (Ablesefehler, Korrektionsfehler) so groß werden, daß die Resultate sehr ungenau werden. Maxson hat nicht die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen eingehalten. *Op.*

Richard Willstätter. Notiz über ein Verfahren zur Trennung von Gold und Platin [2]). — Goldchlorid löst sich leicht in Äther, Platinchlorid nicht. Goldchlorid läßt sich ausäthern aus wäss. Lsg., und zwar quantitativ. *Fl.*

H. Siedentopf und R. Zsigmondy. Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser [3]). — Vf. beschreiben eine Methode, die Goldteilchen in goldhaltigen Gläsern der direkten Beobachtung zugänglich zu machen, und erläutern die zur Sichtbarmachung erforderlichen App. Sie besprechen den Polarisationszustand der Beugungsscheibchen ultramikroskopischer Teilchen und ermitteln einen theoretischen Grenzwert der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen approximativ. Im zweiten Abschnitt der Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung der Teilchengrößen, die zwischen der Wellenlänge des Lichtes und den molekularen Dimensionen liegen, beschrieben. Die Methode beruht auf der Sichtbarmachung der Teilchen durch seitliche Beleuchtung und Ermittelung der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Teilchenzahl, deren Gesamtmasse bekannt ist. Es werden die Fehlerquellen der Methode besprochen und es wird eine rasch durchführbare Methode zur ungefähren Ermittlung der Teilchenzahl aus den durch Schätzung erhaltenen Abständen beschrieben. Es wird ferner gezeigt, daß man aus der Helligkeit der Beugungsscheibchen der beleuchteten Teilchen einen Rückschluß auf die Teilchengröße ziehen könne. Im dritten Abschnitt werden in zwei Tabellen die Farben der untersuchten Goldgläser, ihr Verhalten bei seitlicher Beleuchtung, ferner der Goldgehalt und die Teilchengröße übersichtlich zusammengestellt. Die Untersuchung ergab, daß die Farbennuancen der Goldgläser nicht in erkennbarem Zusammenhang mit den Teilchengrößen steht. In einzelnen Rubingläsern und auch in colloidalen Goldlsgg. gibt es rotfärbende Goldteilchen, welche kleiner sind, als die kleinsten nach der Methode der Vff. sichtbar zu machenden Goldteilchen, also kleiner als 4 bis 7 $\mu\mu$. *Dz.*

R. Zsigmondy. Über colloidale Goldlösungen und Goldrubingläser [4]). — Weitgehende Zerteilungen des Goldes in verschiedenen Medien sind schon seit langem als Goldrubingläser, colloidale Goldlsgg. u. s. w. bekannt. Die vom Vf. hergestellten Präparate enthalten Gold in mehreren Abstufungen bis an die molekularen Dimensionen heran und diese vielleicht erreichend. Auf Grund seiner Versuche mit colloidalen Goldlsgg. kam Vf. zu der Ansicht, daß dieselben im wesent-

---

[1]) Ber. 36, 3961—3965. — [2]) Daselbst, S. 1830. — [3]) Ann. Phys. 10, 1—39. — [4]) Ber. Phys. Ges. 5, 209—213.

lichen homogene Mischungen seien und ihre Heterogenität einer Verunreinigung durch suspendierte, trübende Teilchen verdanken. Diese Ansicht stützte sich zunächst darauf, daß in colloidalen Goldlsgg., die bei gewöhnlichem Tageslicht klar sind, im auffallenden Lichte, besonders bei Anwendung des Faraday-Tyndallschen Lichtkegels, eine schwache, diffuse Zerstreuung zu bemerken ist. Die quantitative Prüfung der Empfindlichkeit des Nachweises von zerteiltem Golde durch den Lichtkegel ergab, daß man in stark getrübten Fll. (nach entsprechender Verdünnung) noch weniger als 10^{-8} mg Au mit bloßem Auge an der deutlichen Spur des Lichtkegels erkennen konnte, also geringere Substanzmengen, als Kirchhoff und Bunsen mit Hilfe der Spektralanalyse nachgewiesen hatten. Das Hinzufügen einer geringeren Menge der stark getrübten Fl. zu der ganz klaren genügt, um ihr die mit dem Lichtkegel nachweisbare, polarisierte Lichtzerstreuung zu erteilen. Durch mikroskopische Betrachtung des Lichtkegels (mit Anwendung der Fizeau-Ambronnschen Beobachtung der Wahrnehmbarkeit sehr enger Lichtspalte unter dem Mikroskop) konnte unter Anwendung einer etwa 100 fachen Vergrößerung die Anwesenheit von Tausenden blitzenden Goldteilchen nachgewiesen werden, deren Größe nach einer Berechnung kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sein müßte. Die mikroskopische Auflösung der mittleren und feineren Zerteilungen wurde erst ermöglicht, nachdem Siedentopf die optischen Prinzipien der Sichtbarmachung angegeben und die entsprechenden Einrichtungen am Mikroskop geschaffen hatte. Die mit Siedentopf gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung ergab, daß fein zerteiltes Gold den Rubingläsern oder Fll. keine bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbare Trübung erteilt, sobald die Goldteilchen kleiner sind, als etwa 20 $\mu\mu$. In den einzelnen Rubingläsern sind vorwiegend Teilchen von annähernd gleicher Größe vorhanden. Die Gestalt der einzelnen Teilchen scheint von wesentlichem Einfluß auf die Farbe zu sein. Die Teilchen in colloidalen Goldlsgg. weisen eine lebhafte translatorische und oscillatorische Bewegung auf. *Dz.*

H. Siedentopf und R. Zsigmondy. Über Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen [1]. — Zu einem Urteile über die relative bzw. absolute Größe der Goldteilchen führen zwei Wege. Der eine durch Vergleich der Helligkeit der Beugungscheibchen, der andere durch Auszählung der in einem bestimmten Vol. enthaltenen Goldteilchen. Die Untersuchung zahlreicher Rubingläser ergab, daß die Goldteilchen in einem Glase bestimmter Zus. meist Beugungsbilder gleicher Farbe und annähernd gleicher Helligkeit zeigten. Daraus konnte der Schluß gezogen werden, daß die Teilchen sich in annähernd gleicher Größe ausgeschieden hatten. Eine plausible Erklärung hierfür kann man darin finden, daß die Zeitdauer für die Ausscheidung der Goldteilchen aus der optisch leeren Form beim Anwärmen eine sehr kurze ist im Verhältnis zu der Zeit, die notwendig ist, um die Bildung der Kupferkriställchen im Aventuringlas zu ermöglichen. In letzterem Falle ist der Kupfergehalt in der Vol. Einheit ein viel größerer, als der Goldgehalt in den Goldrubingläsern, so daß der Gehalt des Glases an färbendem Metall

[1] Ber. Phys. Ges. 5, 213—216.

erheblich langsamer erschöpft wird. Bei der zweiten Methode zur Bestimmung der Größe der Goldteilchen wird das ausgezählte Glasvolumen mittels Okularmikrometer und Mikrometerschraube des Mikroskops bestimmt, die auf dieses Vol. entfallende Goldmenge ist bekannt. Die Berechnung der Lineardimension eines Teilchens wird mit Berücksichtigung des Umstandes, daß ein Teil des Goldes in den Rubingläsern in optisch leerer Form (M), der andere Teil färbend wirkt (M') und unter Annahme einer würfelförmigen Gestalt der Teilchen und voller Raumerfüllung derselben mit metallischem Gold durchgeführt. Das Verhältnis von M zu M' wurde durch colorimetrischen Vergleich mit einer colloidalen Goldlsg., deren Goldgehalt analytisch bestimmt werden kann, ermittelt. Es wurde gefunden, daß meist ungefähr die Hälfte des gesamten Goldes als färbendes Metall in den Rubingläsern enthalten war. *Dz.*

J. C. Blake. Über colloidales Gold. Adsorptionserscheinung und Allotropie [1]). — Rote und blaue colloidale Goldlsgg. sind schon lange bekannt, doch waren sie nie ganz frei von fremden Beimengungen zu erhalten. Eine konz. coll. rote Goldlsg. erhält man nach Vf., wenn in ein Äther enthaltendes Acetylenwasser eine ätherische Lsg. von Goldchlorid, das bei 170° getrocknet war, eingegossen wird. Bei colloidalen Lsgg. von As_2S_3 hat man erkannt, daß, wenn diese durch Elektrolyte coaguliert werden, ein Teil des basischen Radikals des Elektrolyten von dem Coagulum zurückgehalten wird, indem eine entsprechende Menge freie Säure ins Filtrat geht. Die von dem Coagulum zurückgehaltene Base läßt sich dann nicht mit H_2O auswaschen. Als nun die in obiger Weise dargestellte rote Goldlsg. durch Lsgg. von Ba-Verbb. gefällt wurde, enthielt das Coagulum Au, Ba und C, der vom C_2H_2 stammte. Hatte die colloidale Lsg. etwas unreduziertes Goldchlorid enthalten, so war das Coagulum zusammenhängend, schwammig, opak, unlöslich in H_2O und reflektierte braungelbes Licht. War Goldchlorid völlig reduziert, so war das Coagulum blauschwarz, nicht zusammenhängend, leicht löslich in reinem H_2O zu einer blauen coll. Lsg., deren Farbe vom durchscheinenden Lichte herrührte. Das blaue Gold, welches bei diesen Versuchen gefällt wurde, hat eine dunkle Bronzefarbe im reflektierten Lichte. Es gibt demnach drei allotrope Formen des Goldes, gelbes, blaues und rotes Gold, deren Farbe im refl. Lichte golden, dunkelbronzefarben und lichtgolden ist, im durchscheinenden Lichte hingegen blau und rot. *Tr.*

Ludwig Garbowski. Über colloidale Gold-, Platin- und Silberlösungen. — Vgl. S. 68. *Bdl.*

Maurice François. Über einige Verbindungen von Pyridin und Goldchlorid [2]). — Vf. hat, als er in wässerigen Pyridinlsgg. mit $AuCl_3$ fällte, Verbb. erhalten, deren Farbe und Kristallform bei den versch. Fällungen nicht immer gleich waren. Fügt man z. B. sehr wenig $AuCl_3$ zu einer schwachen Pyridinlsg., so bilden sich nach einiger Zeit sehr hellgelbe, mikroskop. Tafeln, während, wenn man $AuCl_3$ zu einer Lsg.

---

[1]) Sill. Amer. J. **16**, 381—385. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **18**, 110—112 Compt. rend. **136**, 1557—1559.

von Pyridinchlorhydrat gibt, man dunkelgelbe mikroskop. Nadeln erhält. Erhitzt man nun das gem. Au-Salz, $C_5H_5N.HCl.AuCl_3$, mit viel H_2O (1 g auf 350 ccm), so sieht man, daß in dem Maße, wie die Temp. steigt, das Salz immer heller vor dem Lösen wird. Beim Sieden ist schließlich völlige Lsg. erfolgt und nach dem Erkalten setzen sich Kristalle von der Zus. $C_5H_5N.AuCl_3$ ab. Durch Einw. von HCl kann man dieses Au-Salz in das ursprüngliche wieder überführen. Zu einem weiteren Salze, $(C_5H_5N)_2AuCl_3$, gelangt man, wenn man trockenes $AuCl_3$ mit Pyridin in geeignetem Verh. (1 : 5) gelinde erwärmt. Aus der Lsg. erhält man dann orangerote Kristalle. Zu dieser Darst. müssen beide Bestandteile absolut trocken sein. Ist Pyridin, was sehr häufig der Fall, wasserhaltig, so gelangt man zu einem gelben, krist. Hydrat, $(C_5H_5N)_2AuCl_3 + H_2O$, das bei 100° unter H_2O- und C_5H_5N-Verlust in die obige Verb. $C_5H_5N.AuCl_3$ übergeht. *Tr.*

W. Oechsner. Über die Goldsalze der Pyridinbasen [1]. — In Erwiderung auf eine von Maurice François [2]) ausgeführte Arbeit, in der zwei Pyridinverbb. von der Formel $C_5H_5N.AuCl_5$, $(C_5H_5-N)_2AuCl_3$ beschrieben werden, weist Vf. darauf hin, daß er im Jahre 1880 bereits zwei analoge β-Lutidinverbb. beschrieben habe. Außerdem habe er Verbb. von der Formel dargestellt: $[C_7H_9-N.HCl, AuCl_3 + (C_7H_9-NCl)_2, AuCl]$, $AuCl<^{NC_7H_9Cl}_{NC_7H_9Cl}$ und $2(C_7H_9-N.HCl) + 3AuCl_3$. *L.*

Carl Renz. Über Verbindungen von Goldsalzen mit organischen Basen. — Vgl. diesen JB., S. 251. *Bdl.*

G. Bodländer. Über die Lösungen von Kaliumgoldcyanid. — Vgl. diesen JB., S. 247. *Bdl.*

Victor Lehner. Goldfluorid [3]. — Vf. hat die Darstellung einer solchen Verb. versucht. Zunächst ließ er zu diesem Zwecke HF auf Goldoxyd einwirken. Das letztere wurde bereitet durch Einw. von MgO auf eine Lsg. von Goldchlorid und Beseitigung des überschüssigen MgO mittels HNO_3. Als solches fein verteiltes Goldoxyd selbst wochenlang mit HF bzw. HF und HNO_3 gekocht wurde, war eine Rk. nicht wahrzunehmen. Als nun weiterhin AgF mit $AuCl_3$ umgesetzt wurde, um eventuell AuF_3 gemäß der Gl. $AuCl_3 + 3AgF = AuF_3 + 3AgCl$ zu erhalten, resultierte Goldhydroxyd, $AuCl_3 + 3AgF + 3H_2O = 3AgCl + Au(OH)_3 + 3HF$. Wenn AuF_3 gebildet werden sollte, so wird es jedenfalls sofort durch H_2O zersetzt. Es wurde nun versucht, ob sich der Prozeß nicht in wasserfreien Lösungsmitteln ausführen läßt. Als solche wurden geprüft: Alkohol, Äther, CS_2, C_6H_6, Terpentin, Pentan, Hexan, $CHCl_3$, CCl_4 u. s. w. Keine der vielen in dieser Hinsicht geprüften Substanzen eignete sich hierzu, indem AgF und $AuCl_3$ entweder beide nicht gelöst oder eventuell zersetzt wurden. Es scheint deshalb Goldfluorid unfähig zu sein, nicht nur in Ggw. von H_2O, sondern auch unter den gewöhnlichen Bedingungen, die wir im Laboratorium und in der Natur antreffen, zu existieren. *Tr.*

[1]) Belg. Acad. Bull. 1903, S. 1082—1083. — [2]) Compt. rend. 136, 1557. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 25, 1136—1138.

Platinmetalle.

S. M. Jörgensen. Reines Rhodium [1]). — Rhodiumchloropentaminchlorid könnte noch immer etwas Iridium enthalten. Das ist aber unmöglich, wenn man es erst in das Xanthonitrat oder in das Chloropentaminnitrat verwandelt und daraus nach Umkristallisation wieder darstellt. Das letztere Salz entsteht durch Einw. von HNO_3 vom spez. Gew. 1,40 statt des zu erwartenden Nitratonitrats. Bei Rückverwandlung in das Chlorochlorid bleibt immer etwas HNO_3 gebunden. Soll deshalb das Chloropentaminchlorid zur Atomgewichtsbestimmung benutzt werden, so muß es noch zur Entfernung der HNO_3 über das Aquopentaminchlorid gereinigt werden. *Fl.*

Henri Moissan und Wilhelm Manchot. Darstellung und Eigenschaften eines Ruthen-Siliciums [2]). — Ein Gemenge von 1,5 g Ru, 15 g Si und 5 g Cu gibt im Kohlenschiffchen im elektrischen Ofen geschmolzen unter Entw. von Metalldämpfen beim Erkalten eine Masse, die nach Reinigung mittels Soda und nachher einer Mischung von Fluß- und Salpetersäure weiße Kristalle von RuSi und etwas Carborundum, was durch Methylenjodid leicht mechanisch zu trennen ist. Die Kristalle sind Prismen, die in Pyramiden enden, oder bilden Dendriten. Die D. beträgt 5,4 bei 4°. Die Härte ist zwischen Topas und Diamant. Fluor greift es in der Kälte, Chlor erst bei 500°, Brom und Jod erst bei 600° und sehr langsam und unvollständig an. Schnell erhitzt, brennt es in Sauerstoff hell. Andere Oxydationsmittel wirken sehr langsam. Schwefeldampf, Natrium oder Magnesium (geschmolzen) zersetzen die Verb. bei hoher Temperatur langsam. Säuren wirken gar nicht, nur Fluß- und Salpetersäure gemischt in der Wärme allmählich. Ganz langsam wirken geschmolzene Alkalien oder Alkalisalze, sowie Kaliumhypochlorit, das metallisches Ruthenium rasch angreift. Die schwierige, über den Umweg des Rutheniumchlorids und Reduktion desselben zu Metall auszuführende Analyse gibt auf RuSi annähernd stimmende Zahlen. *Fl.*

S. C. Lind. Die Konstitution von Kaliumrutheniumnitrosochlorid in wässeriger Lösung [3]). — Das Salz ist in wäss. Lsg. vollkommen stabil, denn seine Leitfähigkeit ändert sich nicht in Wochen. Seine mol. Leitfähigkeit ist sehr nahe der des analogen Kaliumplatinchlorids. Aus der Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich, daß das Salz in drei Ionen dissoziiert ist. Der Wert für den van 't Hoffschen Koëffizienten beträgt 2,52 bis 2,72 in $^1/_{20}$ bis $^1/_{70}$ mol. Lsg. Dieses Resultat stimmt auch mit Leitfähigkeitsmessungen und der Analogie mit dem genannten Platinsalz überein. Die Wanderungsrichtung der gefärbten Ionen beweist, daß sich Ruthenium im negativen Ion befindet. *Fl.*

Chas. W. Dickson. Notiz über die Art des Vorkommens von Platin in den Nickel-Kupfererzen von Sudbury [4]). — Angeregt durch die Ansicht von Walker und Vogt, daß Platin in Nickel-Kupfererzen in Form des Sperrylits ($PtAs_2$) vorkommen, isoliert Vf. aus 75 g

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 82—85. — [2]) Compt. rend. **137**, 229—232; Ber. **36**, 2993—2996. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 928—932. — [4]) Sill. Amer. J. **15**, 137—139.

Chalkopyrit durch Behandlung mit Salpetersäure und nachher Flußsäure kleine, weiße, glänzende Kristalle, die kristallographisch dem Sperrylit entsprechen und jedenfalls Platin und Arsen enthalten. Natürlich ist damit nicht bewiesen, daß Platin nur in dieser Form in diesen Erzen enthalten ist. *Fl.*

E. Neven. Die Probe auf Platin und seine Legierungen mit edlen Metallen [1]). — Man gibt zur Probe, die, je kleiner der Platingehalt, desto größer sein muß, ungefähr viermal so viel Gold als reines Platin vorhanden ist, kupelliert wie gewöhnlich und löst in völlig nitratfreier Schwefelsäure, die sich nicht gelb färben darf. Das verbleibende und gewogene Korn wird mit reinem Cadmium unter einer Cyankaliumdecke gerade zum Schmelzen erhitzt, Cyankalium weggewaschen und der Regulus in 30 bis 40 ccm HNO_3 von 32° Bé schließlich auf dem Sandbade gelöst. Darauf gibt man vorsichtig 1 g reines Silber zu und löst auch dieses, wobei nur Pt und Au zurückbleiben und bestimmt Ag auf nassem Wege; die über 1 g erhaltene Ag-Menge wird vom Gew. des Korns in Abzug gebracht. Bei 0,20 bis 0,30 g Platin, einer Einwage von 1,2 g Gold und einer Silbermenge von 3 bis 8 mg wurden 1 bis 2 mg Platin zu wenig gefunden. *Fl.*

L. Holborn u. L. Austin. Die Zerstäubung elektrisch geglühter Platinmetalle in verschiedenen Gasen [2]). — Die Zerstäubung bei Platin, Rhodium, Iridium tritt nur bei Ggw. von O ein, ist also ein chemischer Vorgang, bei Palladium aber unabhängig vom umgebenden Gase, dagegen sehr abhängig vom Druck, also ein Sublimationsprozeß. Deshalb erleiden die für die elektrische Heizung benutzten Stromleiter aus Platin, noch mehr aus Iridium, in Luft geglüht, selbst weit unter ihrem Smp. durch Verstäubung bedeutenden Verlust. *Fl.*

Lothar Wöhler. Über die Oxydierbarkeit des Platins [3]). — Die Anwesenheit eines Oxyds im Platinmohr wurde nachgewiesen durch seine oxydierende Fähigkeit gegen Jodkalium. Es wurde die langsame, aber durch Temperatursteigerung bis auf 300° sich fortdauernd erhöhende Sauerstoffaufnahme konstatiert und 2,35 Proz., bei 100° nur 1,92 Proz. bestimmt. Es wurde Löslichkeit des oxydierten Platinmohrs in verd. Salzsäure und zwar zu 10 bis 18 Proz. des Platins festgestellt. In dieser Lsg. wurde qualitativ und quantitativ die Ggw. von Platinoxydul nachgewiesen. Es konnte die stark oxydierende Wirkung von oxydiertem Platinmohr bei Luftabschluß auf Substanzen wie Essigsäure, arsenige Säure, sowie die vollständige Reduktion durch feuchtes H_2O_2 gezeigt werden, bei welchen Rkk. sich Platinoxydulhydrat ebenso verhält. Feinste Verteilung im Platinmohr gegenüber Platinschwamm hat einen günstigen Einfluß auf die Oxydation, was auf die geringere Leitfähigkeit der Rk.-Wärme durch die kleinsten Teilchen gedeutet werden kann. Platinoxydulhydrat gibt erst bei 400°, Platindioxyd schon bei 300° Sauerstoff ab. Grauer Platinschwamm wurde bei 420 bis 450° bis zu 44 Proz. zu Platinoxydul, einem schwarzen Pulver oxydiert. Auch Platinfolie bzw. Schwamm wird, wenn auch langsam und nur oberflächlich, unter den gleichen Umständen oxydiert. Die Autoxydation des Mohrs ist

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 8, 161—164; nach Chem. Centr. 74, II, 149. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 245—248. — [3]) Ber. 36, 3475—3502.

eine sogen. „nasse Autoxydation“, während die des Schwammes eine „trockene Autoxydation“ ist. Es ist also auch das letzte der Edelmetalle direkt oxydierbar und nicht auszuschließen, daß nicht die Oxydationsbeschleunigung durch Platinmohr auf einer Oxydation des Platins als Zwischenrk. beruht, wonach denn alle anderen Annahmen unnötig wären. *Fl.*

Rudolf Ruer. Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen [1]). — Margules zeigte vor einiger Zeit [2]), daß sich Pt unter der Einw. von Wechselströmen in HCl, H_2SO_4 und anderen Elektrolyten auflöst. Da diese Versuche nur in qualitativer Richtung ausgeführt wurden, unternahm es Vf. auf Anregung von Nernst den Gegenstand genauer zu studieren. Der Elektrolyt befand sich in einem U-Rohre; der Wechselstrom wurde durch einen rotierenden Gleichstrom-Wechselstrom-Transformator erzeugt. Die eingehaltene Versuchsanordnung erlaubte reinen Wechselstrom und Gleichstrom in beliebigen Stärken gleichzeitig einwirken zu lassen. Durch Wechselstrom allein wird Platin nicht aufgelöst. Tritt Gleichstrom hinzu, so wird Pt gelöst und zwar vermehrt bei konst. Wechselstrom steigender Gleichstrom die Auflösung des Pt nur bis zu einem Maximum; die Auflösung nimmt bei weiterer Steigerung des Gleichstromes wieder ab, um schließlich ganz aufzuhören. Das Oxydationspotential der Anode des Gleichstromes wird durch den Wechselstrom erniedrigt. Alle Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Überschwefelsäure, sogar Sauerstoff bewirken, daß Platin sich unter dem Einflusse von Wechselstrom auflöst. Der Wechselstrom bewirkt in Ggw. eines Oxydationsmittels je nach seiner kleineren oder größeren Dichte und je nach der größeren oder geringeren Menge und Rk.-Geschwindigkeit des zugesetzten Oxydationsmittels eine Erhöhung oder Erniedrigung des ursprünglichen Oxydationspotentials. Das bei gleichzeitiger Einw. von Gleichstrom und Wechselstrom in Lsg. ge, gangene Pt findet sich in der Lsg. zum größten Teil als Oxyd, zum geringeren Teil als Oxydul vor. In Lsgg. von NH_3, HCl, ClNa, CNK-welche mit Pt leicht Komplexe bilden, bewirkt Wechselstrom schon ohne Gleichstrom und ohne Oxydationsmittel Auflösung des Pt. Bei HNO_3 ist die Konz. der Säure von starkem Einfluß auf die Auflösungsgeschw. Vf. gibt auch eine theoretische Erklärung für die Wirkung des Wechselstromes. Durch Gleichstrom allein erfährt das Platin keinen Angriff, ein solcher findet erst bei einem durch Wechselstrom erniedrigten Oxydationspotential statt. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Pb. Bei diesem kann die Bildung des Superoxyds und dessen Reduktion direkt beobachtet werden. Durch die Annahme einer Superoxydschicht läßt sich erklären, daß bei stärkerer anodischer Polarisation durch Gleichstrom oder bei Anwesenheit eines schnell wirkenden Oxydationsmittels in großer Menge durch einen schwachen Wechselstrom keine Auflösung bewirkt wird. Passives Eisen zeigt gegen Wechselstrom ein dem Pt sehr ähnliches Verhalten. Die gemachten Beobachtungen machen für die Erklärung der *Passivität des Eisens* doch die Annahme einer Oxydschichte wahrscheinlich. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 235—239; Zeitschr. physik. Chem. **44**, 81—113. — [2]) Wiedem. Ann. **65**, 629; **66**, 540; JB. f. 1898, S. 811.

James T. Conroy. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Platin[1]). — Reine Schwefelsäure löst dünne Platinbleche bei 200° noch kaum merklich, bei 250° lösen 100 ccm S 20 bis 30 mg Platin in 20 Std. Manche Verunreinigungen, wie Ammon- oder Eisensulfat, Chlornatrium oder Nitrate sind ohne Einfluß, andere, wie Natriumarseniat und Platinchlorid fördern, Kohle, Arsenik, Schwefel, Schwefeldioxyd und wahrscheinlich auch N_2O_3 — also lauter Reduktionsmittel — hindern die Lsg. Die die Auflösung fördernde Wirkung der Salpetersäure beruht nur auf Oxydation obiger Hemmungsmittel. *Fl.*

F. Glaser. Zur Elektrolyse des Quecksilbers. Ein Beitrag zur Löslichkeit des Platins in Cyankalium[2]). — Bei der elektrolytischen Abscheidung des Hg aus Cyanidlsg. erhält man zu kleine Werte, wenn man mit starken Strömen arbeitet. Die naheliegende, von Bindschedler ausgesprochene Vermutung, daß der Verlust auf Verdunstung des Hg bei der höheren Temperatur der Abscheidung im Starkstrom beruhe, ist indes nicht richtig, vielmehr ist die Löslichkeit des Platins in Cyankalium, die durch Ggw. von Alkaliamalgam und etwas erhöhter Temperatur ganz besonders beschleunigt wird, der Grund für die zu geringen Hg-Werte. Die Lsg. des Pt in KCN findet auch unter Ausschluß von O und unter H-Entw. statt. Pt verhält sich also im Gegensatz zu Au und Ag, die nicht gelöst werden, in diesem Falle wie ein unedles Metall, welches W. in alkalischer Lsg. zu zersetzen vermag. *Fl.*

N. Tarugi. Verhalten einiger Platinamalgame gegen Salpetersäure[3]). — Werden Platin- und Quecksilbersalze nebeneinander mit Hydrazin reduziert, so entstehen Amalgame. Das ergibt sich daraus, daß Platin in Salpetersäure löslich wird. Nach eingehenden Versuchen stellte Vf. zwei Tabellen auf, in denen gezeigt wird, wie mit steigendem Quecksilbergehalt des Amalgams immer mehr Platin in Salpetersäure gelöst, mit steigendem Platingehalt immer mehr Quecksilber in Salpetersäure ungelöst bleibt. Auch das mikroskopische Aussehen ist ein anderes als das der reinen Metalle. Gold bildet unter denselben Bedingungen keine Amalgame. Aus diesem Grunde der Bildung von Amalgamen ist auch die Methode der Trennung der Schwefelwasserstoffgruppe durch Reduktion mit Hydrazin (Knoevenagel und Ebler, Ber. 35, 3055) nicht anzuwenden. Sie hat aber auch noch die Fehlerquelle, daß Wismut, Gold und Platin nicht vollständig getrennt werden, und die Arseniate viel schneller in Arsenite reduziert werden, als die Metallreduktion eintritt, Arsenite aber als solche die Reduktion von Gold- und Platinsalzen durch Hydrazin hindern. *Fl.*

Peter Klason. Über die Konstitution der Platinammoniakverbindungen[4]). — Vf. ist der Ansicht, daß NH_3 in den Platinammoniakverbb. ebenso wie der O in vielen bekannten Verbb. teils hydratisch, teils anhydrisch gebunden ist. Unter Bezeichnung des anhydrischen mit „an" ergibt sich folgende für die Arbeit notwendige Terminologie: I. *Platinammoniakverbb.* 1. $NH_3{=}PtCl_2$, Platosemianamminchlorür. 2. $Cl.Pt.(NH_3Cl)$, Platosemi-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 22, 465—468. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 9, 11—17. — [3]) Gazz. chim. ital. 33, II, 171—186. — [4]) J. pr. Chem. 67, 1—40.

amminchlorür. II. *Platindiammoniakverbb.* 1. $(NH_3=)_2PtCl_2$, Platoamminchlorür (auch γ-Platinammoniakchlorür genannt). 2. $NH_3=PtCl(NH_3Cl)$, Platosemiamminsemianamminchlorür (auch α-Platindiammoniakchlorür bezeichnet, das gewöhnliche Platosemidiamminchlorür. 3. $Pt(NH_3Cl)_2$, Platoamminchlorür oder β-Diammoniakchlorür). III. *Platintriammoniakverbb.* 1. $(NH_3=)_2PtCl(NH_3Cl)$, Platosemianamminsemidiamminchlorür. 2. $NH_3=Pt(NH_3Cl)_2$, Platosemiamminsemidiamminchlorür. IV. *Platintetrammoniakverbb.* $(NH_3)_2=Pt(NH_3Cl)_2$, Platodiamminchlorür. Um zu erforschen, ob das NH_3 hydratisch oder anhydrisch ist, gibt es vier Mittel: 1. Die Möglichkeit oder Unmöglichkeit von Umlagerungen. 2. Die Umkehrbarkeit oder nicht Umkehrbarkeit der Rk. bei den Amminchloriden und Amminmercaptiden. 3. Die relative Leichtigkeit, womit Ammoniakkomplexe in den Platinammoniakverbb. durch Salzsäure in Salmiak übergehen. 4. Die Rk.-Geschwindigkeit bzw. das elektrische Leitungsvermögen. Hierzu ist zu bemerken: 1. Ebenso wie der anhydrische Sauerstoff neigt das anhydrische NH_3 zu Umlagerung in Lsg. Die Identität der beiden Platodiammoniakdipyridinverbb., $(NH_3=)_2Pt(pCl)_2$ und $(P=)_2Pt(NH_3Cl)_2$ (wobei p den hydratischen, P den anhydrischen Pyridinrest bedeutet), ist sogar nur durch Annahme einer Tautomerie zu erklären, die etwa derjenigen zwischen Carbonyl- und Carbinolform vieler organischen Verbb. entspricht. 2. Je positiver ein Metall ist, desto eher reagiert sein Mercaptid mit Salzsäure unter Mercaptanentw., je weniger positiv, desto eher tritt die umgekehrte Rk. ein, Umkehrbarkeit der Rkk. zeigen etwa Metalle zwischen den Alkalisalzen einerseits und den Edelmetallen andererseits. Demnach muß der entschieden am wenigsten positive Rest, $(NH_3=)_2Pt=$, als Mercaptid mit Salzsäure kein Mercaptan entwickeln oder umgekehrt, wenn Salzsäure aus Mercaptiden kein Mercaptan entwickelt, so ist Mercaptan in *direkter* Verb. mit Pt. 3. Das anhydrische Ammoniak wird durch HCl leichter in Salmiak übergehen. 4. Die Ammoniakverbb. sind weniger zur Ionisierung geneigt als die Amminverbb. Vf. verteidigt seine Ansicht an einzelnen Fällen gegen die entgegenstehenden von Werner und Jörgensen. Im experimentellen Teil, der dem allgemeinen als Stützpunkt dient, werden Darstellungsweise und Eigenschaften folgender Verbb. beschrieben. *Ammoniumplatosemiamminchlorür*, $NH_4Cl.PtCl(NH_3)Cl$, welches mit 1 Mol. Mercaptan die hochmolekulare Verb. $4Pt(NH_3Cl)(SC_2H_5) + Pt(NH_3Cl)Cl$ bildet. Durch Kochen mit HCl erhält man daraus *Platosemichlorürsemimercaptid*, welches aber ebenso wie das Platomercaptid polymolekular ist. Durch 2 Mol. Mercaptan entsteht *Platosemiamminmercaptid*, Pt $(NH_3SC_2H_5)(SC_2H_5)$. *Platosemiamminchlorür* entsteht aus dem Kaliumdoppelsalz, welches beständig ist, ebenso Platinchlorür auf nassem Wege. *Platosemichlorürsemiäthylsulfinchlorür*, $PtCl[S(C_2H_5)_2Cl]$, ganz unl. in W. Platosemiäthylmercaptidsemiäthylsulfinchlorür, schon früher beschrieben. *Platosemimercaptidsemiamminchlorür* ähnelt dem Platodiamminchlorür, nur daß es einbasisch ist; es bildet ein *Doppelsalz mit Platosemichlorürmercaptid.* Dieselben Verbb. existieren, wo Jod das Chlor vertritt. *Platosemiäthylen* bzw. *-semikohlenoxydchlorür*, $Pt(C_2H_4Cl)$ Cl bzw. $Pt(COCl)Cl$, ähneln dem Semiamminchlorür. *Platoanamminchlorür*, $(NH_3=)PtCl_2$, entsteht möglicherweise als mißfarbener Nieder-

schlag bei Einw. von NH_3 auf Kaliumplatinchlorür neben Platodiamminchlorür, was in Lsg. bleibt. γ-Platomethylsulfinchlorür, $[(CH_3)_2S=]PtCl_2$, schon von Enebuske dargestellt und als Doppelverb. angesehen. *Platosemimercaptidsemidiamminchlorür*, $NH_3=Pt(NH_3Cl)(SC_2H_5)$, ähnelt ebenfalls dem Platodiamminchlorür; ähnlich ist die entsprechende *Jodverb.* Hier findet sich auch die genaue Beschreibung der Einw. von Mercaptan auf Platodiammoniakchlorür, woraus die unsymmetrische Konstitution dieses Salzes hervorgeht. *Platoamminhydrat*, $Pt(NH_3OH)_2 + 2H_2O$, kristallisiert in Nadeln. *Platoamminphenylmercaptid*, $Pt(NH_3SC_6H_5)_2$, und *Platoamminäthylmercaptid* entstehen in ähnlicher Weise. Letzterer spaltet leicht NH_3 ab, ist in W. l. und schwerer in analysenreiner Form zu erhalten. *Platosemiamminmercaptidsemiamminchlorür*, gelbweißer, amorpher Niederschlag. Weiter folgt die experimentelle Bestätigung, daß die γ-Form der Diammoniakverbb. am wenigsten, die β-Form am meisten zur Ionisierung fähig ist. Von den Triammoniakverbb. sind beschrieben Platosemiamminsemidiamminchlorür und die Einw. von Mercaptan auf diese Verb. Ferner *Platosemiamminsemiäthylsulfinamminchlorür*, $(C_2H_5)_2S=Pt(NH_3Cl)_2$, und das *Doppelsalz dieser Verb. mit Platinchlorür* sowie die Einw. von Mercaptan auf diese Verb. sowie auf die Platotetraammoniakverbb. Zum Schluß folgen als Derivate der wirklichen Platodiamminverbb. *Platopyridinphenylmercaptid* die eingangs erwähnte Tautomerie von Platoamminpyridinchlorür und Platopyridinamminchlorür, dann *Platoamminmethylsulfinchlorür*, $(NH_3=)_2Pt[S(CH_3)_2Cl]_2$. *Platosemidiamminsemimethylsulfinamminchlorür*, $(NH_3=)[(CH_3)_2S=]Pt(NH_3Cl)_2 + H_2O$. *Platosemidiamminsemiäthylsulfinamminchlorür*, $(NH_3=)[(C_2H_5)_2S=]Pt(NH_3Cl)_2 + H_2O$, und das Doppelsalz dieser letzteren Verb. mit $PtCl_2$. *Fl.*

Peter Klason u. J. Wanselin. Über gemischte Platophosphinamminverbindungen [1]). — Während die entsprechenden Pyridinverbb. (siehe vorst. Ref.) tautomer waren, gelingt es einerseits, indem Platoamminchlorür 2 Mol. Triäthylphosphin aufnimmt, andererseits, indem symmetrisches, also β-Platotriäthylphosphinchlorür, 2 Mol. Ammoniak aufnimmt, zwei wohl getrennte Verbb. der Formeln $(NH_3=)_2Pt[P(C_2H_5)_3Cl]_2$ und $[P(C_2H_5)_3=]Pt(NH_3Cl)_2$ zu erhalten, von denen die letztere allmählich in die erstere übergeht. Die Verbb. entstehen bei Ausschluß von W. in Chloroform aus den Komponenten wie oben bezeichnet. Das letztere bildet ein Doppelsalz, $[(C_2H_5)_3P=]Pt(NH_3Cl)_2 . PtCl_2$, hellrote Kristallschuppen. Mit Phenylsulfhydrat entsteht aus beiden Verbb., bei der zweiten nur durch Umlagerung möglich, *Platotriäthylphosphinphenylmercaptid*, $Pt[P(C_2H_5)_3 . SC_6H_5]_2$. *Fl.*

Italo Bellucci. Über die Platinsäure (Hexaoxyplatinsäure) [2]). — Frémy hat durch Kochen von Platinchlorwasserstoffsäure mit übersch. Natronlauge eine Verb., $PtO_2 . 4H_2O$, dargestellt. Vf. weist nach, daß sie eine Säure der Formel $Pt(OH)_6H_2$ ist und das letzte Glied der Säuren, die sich von der Platinchlorwasserstoffsäure durch successiven Ersatz des Cl durch OH ableiten. Die Verbindung selbst ist in Wasser unlöslich; sie verliert bei 100° 2 Mol. W. und bei höherer Temperatur den Rest.

---

[1]) J. pr. Chem. **67**, 41—44. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. **12**, II, 635—642.

Sie löst sich feucht sehr leicht mit gelber Farbe in Lsgg. von $NaOH$ oder KOH. Aus der Lsg. werden die Salze durch Eindampfen kristallisiert erhalten. Sie haben die Formeln $Na_2Pt(OH)_6$ bzw. $K_2Pt(OH)_6$. Daß sie nicht als Hydrate der Formeln $Na_2PtO_3 . 3H_2O$ aufzufassen sind, geht aus folgenden Umständen hervor. Sie verlieren, längere Zeit auf 100 bis 110° erhitzt, kein W. Durch stärkere Erhitzung wird W. ausgetrieben; aber die so entstehende Verb., Na_2PtO_3, geht nicht wieder in Berührung mit W. in die Verb. $Na_2Pt(OH)_6$ über. Durch Silberacetat oder Thalloacetat werden aus den Lsgg. der Salze die Verbb. $Ag_2Pt(OH)_6$ bzw. $Tl_2Pt(OH)_6$ gefällt, die bei 100° kein W. verlieren. Aus den Lsgg. aller vier Salze fällt Essigsäure die Säure $H_2Pt(OH)_6$. Das Salz $Na_2Pt(OH)_6$ verliert das W. erst bei 150 bis 170°. Die Verb. $K_2Pt(OH)_6$ bildet kleine Rhomboëder. Das Silber- und Thallosalz sind amorph. Das Salz $K_2Pt(OH)_6$ ist isomorph dem Salz $K_2SnO_3 . 3H_2O$, wodurch es wahrscheinlich wird, daß diesem Salz die analoge Formel $K_2Sn(OH)_6$ zukommt. *Bdl.*

A. Miolati. Beiträge zur Kenntnis der chlorierten Platinsäuren. I[1]). — Zwischen der Hexachlorplatinsäure, H_2PtCl_6, und der Platinsäure, $H_2Pt(OH)_6$, existieren Zwischenglieder, in denen die 6 Chlorat. nacheinander durch OH-Gruppen ersetzt sind. Die Tetra- und Pentachlorplatinsäure sind bekannt. Nach Jörgensen entsteht aus der ersteren mit 1 Mol. NH_3 neben Ammoniumchloroplatinat 1 Mol. einer Verb. der Formel $PtCl_2O_2H_2$, die Vf. als *Dichlorplatinsäure* anspricht. Tatsächlich ist es ihm in Verbindung mit Ugo Pendini gelungen, durch wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen in W. diese Säure von dem Ammoniumchloroplatinat so zu trennen, daß Salze dargestellt werden konnten, deren Analysen gute Übereinstimmung zeigten. Es wurden dargestellt das gelbbraune *Silbersalz*, $Ag_2PtCl_2(OH)_4$ + wahrscheinlich $1/_2 H_2O$, das rotgelbe *Bleisalz*, $(PtCl_2OH_4)Pb$, das gelblichrote, in HCl l. *Quecksilbersalz*, $(PtCl_2OH_4)Hg$, und das *Thalliumsalz*, das dem Silber ähnlich sieht und das Verhältnis Pt:Cl:Tl = 3:6:2 zeigt. Es läßt sich jedoch keine einfache Formel berechnen. Auch die *Monochlorplatinsäure* existiert und zwar entsteht sie durch Einw. des Lichtes auf Mischungen von Hexachlorplatinsäure mit Kalk- oder Barytwasser. Aus den direkt erhaltenen *Kalk-, Strontian- und Barytsalzen* wurde durch Umsetzung mit Acetaten in essigsaurer Lsg. das *Silbersalz*, *Thalliumsalz*, *Bleisalz* und *Quecksilbersalz* dargestellt. Die experimentelle Ausführung lag in den Händen des Herrn Italo Bellucci (s. nachstehendes Referat). Alle Salze haben die Formel $PtCl(OH)_5Me_2$. Die freie Säure erhält man in Lsg. durch Zers. des Baryumsalzes mit der erforderlichen Menge verd. Schwefelsäure. Die Lsg. ist rotgelb gefärbt, enthält eine zweibasische Säure und Pt und Cl im Verhältnis von 1 : 1; mithin ist an der Existenz der freien Säure in wäss. Lsg. kein Zweifel. *Fl.*

I. Bellucci. Über die Monochlorplatinsäure[2]). — Die Arbeit, über die gelegentlich der von Miolati (s. vorstehendes Referat) im Zusammenhange referiert ist, ist auch bereits in den Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] **11**, II, 241—248, erschienen. *Fl.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 251—264. — [2]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 134—147.

A. Miolati und U. Pendini. Über die Trichlorplatosäure[1]). — Während sich Chlorplatinsäure ohne jede Änderung auf über 100° erhitzen läßt, ist Chlorplatosäure sehr unbeständig. Nilson fand beim Eindampfen ihrer Lsg. schließlich im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, daß der Rückstand der Formel $HClPtCl_2 + 2H_2O$ entspricht. Die Vermutung der Vff., daß es sich hier um die zweibasische Trichlorplatosäure, $PtCl_3(OH)H_2$, handelt, fanden sie bei ihren Versuchen bestätigt, während deren es ihnen gelang, das braune *Silbersalz*, $PtCl_3(OH)Ag_2$, und das sehr ähnliche *Bleisalz* zu erhalten. Die Trichlorplatosäure entspricht den verschiedenen Chlorplatinsäuren des vierwertigen Platins. Die zu erwartende Dichlorplatosäure, $PtCl_2(OH)_2H_2$, glauben Vff. auch bereits in Form des Silbersalzes in den Händen gehabt zu haben und wollen darüber noch später berichten. *Fl.*

I. Bellucci. Über Platintetrajodid[2]). — Diese Arbeit, in der das dem Platintetrachlorid ganz analoge Platintetrajodid und die Niederschläge mit Schwermetallen, die als Salze der Tetrajodplatinsäure, $PtJ_4(OH)_2H_2$, aufzufassen sind, beschrieben werden, ist bereits 1902 in den Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] **11**, I, 8 bis 12, erschienen. *Fl.*

Einar Biilmann und C. A. Andersen. Über einige Platinverbindungen[3]). — *Kaliumplatinbromür*, K_2PtBr_4, kann man aus dem Bromid, welches aus reinem Wasserstoffplatinbromid dargestellt wird, durch Reduktion mit Kaliumoxalat unter gewissen Bedingungen erhalten. Es kristallisiert zum Unterschied von Chlorür mit 2 Mol. Kristallwasser, welches leicht abgegeben und wieder aufgenommen wird. Dicke, schwarze, rhombische Kristalle. Das Salz gibt mit Platodiamminnitrat *Platodiamminplatobromid*, $Pt(NH_3)_4PtBr_4$, mit Allylalkohol *Kaliumplatosemiallylalkoholbromid*, $Br(C_3H_5OH)PtBr : BrK$, welches zwecks Analyse in das *Platodiamminplatosemiallylalkoholbromid*, $Pt(NH_3 . NH_3 . Br)_2 : [Br(PtC_3H_5OH)Br]_2$, überführt wird. Das *Ammoniumplatinchlorür*, $(NH_4)_2PtCl_4$, entsteht auf gleiche Weise wie das K-Salz bei Überschuß des Ammonoxalats. Als Nebenprod. entsteht unreines s-Platosamminchlorid, $Pt(NH_3)_2Cl_2$. *Fl.*

Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm. Über Platinphosphorhalogenverbindungen[4]). — Die bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Platinschwamm entstehenden Verbb. Phosphorchlorürplatinchlorür, PCl_3PtCl_2, Diphosphorchlorürplatinchlorür, $(PCl_3)_2PtCl_2$, und Phosphorchlorürdiplatinchlorür, $PCl_3(PtCl_2)_2$, sieht Schützenberger[5]) als Derivate eines mehr als zweiwertigen Pt und eines fünfwertigen P an. Vf. dagegen betrachtet die Verbb. als Analoga der Platosamine, in denen NH_3 durch PCl_3 ersetzt ist. Zur Begründung dieser Betrachtungsweise wurden die folgenden Versuche unternommen. Das Phosphorchlorürplatinchlorür und das Diphosphorchlorürplatinchlorür wurden nach der Methode von Schützenberger dargestellt. Die letztere Verb. hat ein Analogon in dem Platosamminchlorid. Für das Phosphorchlorürplatinchlorür ist kein Analogon vorhanden. Da nach der Ko-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 264—267. — [2]) Gazz. chim. ital. **33**, I, 147—152. — [3]) Ber. **36**, 1565—1571. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 394—406. — [5]) Bull. soc. chim. [2] **14**, 97; **17**, 482; **18**, 101, 143.

ordinationslehre sich für das zweiwertige Pt die Koordinationszahl 4 ergibt, müßte die Molekulargröße des letzteren Körpers nicht der einfachen, sondern einer polymeren Form entsprechen. Da sich die Molekulargewichtsbestimmungen an den beiden Körpern als unausführbar erwiesen, weil sie einerseits beim Sieden der Lösungsmittel sich zersetzten, andererseits zur kryoskopischen Bestimmung zu wenig l. waren, haben Vff. die Versuche mit den durch Einw. von Alkohol leicht darstellbaren Methyl- bzw. Äthylestern unternommen. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen ergibt sich, daß dem Phosphorigsäureäthylesterplatochlorid die doppelte Formel zukommt. Damit ist die Analogie mit den Platinammoniaken und das Vorhandensein eines dreiwertigen P in diesen Verbb. erwiesen. — Bei der Einw. von Chlor und Brom auf Phosphorigsäureäthylesterplatochlorid bzw. den Methylester erhält man Verbb. des vierwertigen Pt und fünfwertigen P und entspricht auch hier wahrscheinlich die Molekulargröße der doppelten Formel. — Nach weiteren Versuchen der Vff. reagiert Platochlorid mit Phosphorigsäureestern ohne weiteres, während es mit Phosphorsäureestern nicht reagiert; dagegen reagiert das Platintetrachlorid nur mit den Estern des fünfwertigen und nicht mit denen des dreiwertigen Phosphors. Daher sind die durch Einw. von Halogen auf Phosphorigsäureesterplatochloride erhaltenen Körper entsprechend der Koordinationslehre als Analoga der Platinammine anzusehen. *Op.*

M. Vèzes. Über die komplexen Platinsalze Platooxalonitrite und Platooxalonitrowasserstoffsäure [1]). — Durch doppelte Umsetzung des Baryumplatooxalonitrits mit berechneten Mengen schwefelsaurer Salze bzw. verdünnter Schwefelsäure erhält man die anderen Salze bzw. die freie Säure. Die Schwermetalle lassen sich nicht, auch nicht in Lsg. darstellen; vielmehr fällt neben $BaSO_4$ das betreffende Oxalat aus. Die Säure ist nur in Lsg. beständig. Natrium- und Ammoniumsalz zersetzen sich bei etwa 270°, nachdem sie bei 100° schwer bei 150 bis 200° leicht ihr Kristallwasser verlieren. Das *Natriumsalz*, $Pt(C_2O_4)(NO_2)_2Na_2 + H_2O$, bildet gelbe, luftbeständige, trikline Tafeln, $a:b:c = 0{,}68153:1:0{,}94068$. *Fl.*

Leidié und Quennessen. Über die qualitative und quantitative Analyse des Osmiumiridiums [2]). — Die Methode von Deville und Debray hat folgende Fehler: Ruthenium geht als Peroxyd teilweise verloren, die Fällung des Rutheniumchlorids durch Chlorammonium ist unvollständig, Iridium- und Rutheniumdioxyd fallen zusammen aus. Die Methode der Vff. gründet sich auf die Wirkung von Natriumsuperoxyd auf die Metalle der Platinreihe und die Eigenschaften der Doppelnitrite dieser Metalle. Die nun folgenden angegebenen Rkk. sind in den früheren Arbeiten der Vff. bereits im einzelnen berichtet. Zu bemerken ist, daß der Analysengang festgestellt ist für platinfreie Metalle, andernfalls ist dieses Metall zuerst zu entfernen. *Fl.*

C. Chabrié und A. Bouchonnet. Über die Darstellung des Iridiumsesquiselenids [3]). — Das Salz entsteht entsprechend dem Sesqui-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 83—86. — [2]) Compt. rend. 136, 1399—1401; J. Pharm. Chim. [7] 17, 97—102; Bull. soc. chim. [3] 29, 801—807. — [3]) Compt. rend. 137, 1059—1061.

sulfid durch Einw. von Selenwasserstoff auf eine Lsg. von Iridiumsesquichlorid als ein nicht kristallisierbares, nur in Königswasser l. Pulver der Formel Ir_2Se_3. *Fl.*

Carl Renz. Über Verbindungen von Ruthenium- und Iridiumsalzen mit organischen Basen. — Vgl. diesen JB., S. 251. *Bdl.*

L. Wintrebert. Untersuchungen über einige komplexe Salze des sechswertigen Osmiums [1]). — Osmium hat einen mehr metalloiden Charakter als seine Gruppenverwandten. Deshalb sind die einfachen Salze weniger handlich als die komplexen, in welchen Os den Säurerest bildet. Bei der Bestimmung des Os entstehen leicht Verluste durch OsO_4, deshalb müssen die Verbb. des Os verschieden analysiert werden. je nach ihrer Natur. Entsteht nach dem Glühen im H-Strome nur Os als Rückstand, so ist nur die Vorsicht zu gebrauchen, daß der H luftfrei ist und die Erkaltung im CO_2-Strome vor sich geht. Ist daneben ein in W. oder verd. HCl l. Rest vorhanden, so verwendet Vf. schon zum Glühen eine besondere Röhre, in welcher später die Filtration ohne O-Zutritt möglich ist. Silber, das einzige Metall, das sich nicht in HCl löst unter den möglichen Verbb., macht die Bestimmung des Os in dem Glührest durch Verlust bei der Überführung in das flüchtige OsO_4 notwendig. Ist ein kaustisches Alkali vorhanden, welches beim Glühen in der Röhre SiO_2-Verlust herbeiführen würde, so muß in Platinschiffchen geglüht und in der Röhre filtriert oder der Verlust berechnet werden. Könnte beim Glühen der Salze für sich allein selbst im H-Strome doch OsO_4 entstehen, so muß die Verb. mit einem Überschuß von wasserfreier Soda in obiger Röhre geglüht werden. Auch das Kristallwasser wird in derselben Röhre bestimmt, wobei im CO_2-Strom bis auf 150° erhitzt werden kann. In Kaliumosmylnitrit und Ammoniumosmyloxynitrit ist Os nur durch Umwandlung in die Chlorosmiate zu bestimmen. C (aus den Oxalaten) wird als CO_2 und N (sowohl Ammoniak- als Salpeterstickstoff) als Gas bei einer besonders geleiteten Verbrennung mit übersch. Wolframsäure bestimmt. Die Bestimmung der Halogene und der anderen Metalle ist nicht wesentlich verschieden von den gewöhnlichen Methoden. *Osmylsalze* sind solche der Formel $OsO_2x_4M_2$ oder $OsO_2(NH_3)_4X_2$, wo X ein einwertiges Säureradikal, M ein einwertiges Metall darstellt. Prinzipiell entstehen diese Verbb. durch Reduktion von OsO_4 in Lsg. von KOH oder des betreffenden K-Salzes mittels entsprechender Reduktionsmittel wie Stickoxyd, Oxalsäure u. s. w. Besser geht man gleich von Kaliumosmiat aus und realisiert die Gleichung $OsO_4K_2 + 4HX = OsO_4X_4K_2 + 2H_2O$. Durch die entsprechenden Säuren lassen sich der Reihe nach ineinander verwandeln Osmylnitrite und Oxalate in Chloride. Die umgekehrte Reihenfolge besteht für die neutralen Salze. Die Salze existieren nur in schwach saurer Lsg. W. allein zersetzt sie unter Bildung von $OsO_4H_2 + 2MX + 2HX$. Kalilauge bildet Kaliumosmiat, Ammoniak: Osmyldiammoniumsalz $OsO_2(NH_3)_4X_2$. Durch siedende, konzentrierte Salzsäure entsteht Chlorosmiat nach der Gleichung $OsO_2X_4K_2 + 8HCl = OsCl_6K_2 + 4HX + Cl_2 + 2H_2O$. Die Osmylsalze charakterisieren sich als

[1]) Ann. chim. phys. [7] 28, 15—144.

eine wohl definierte Verb.-Reihe, in denen das Osmium dem Ruthenium und Uranium ähnelt. Diese allgemeinen Eigenschaften, Darstellungsweise, Analysenmethode u. s. w. werden nun bei den einzelnen Salzen noch im speziellen mit kleinen Abweichungen wiederholt und auf diese Weise beschrieben: *Osmylnitrite*, *Kaliumosmylnitrit*, orangerote Prismen, wenig beständig. *Osmyldiammoniumnitrit*, gelbes, wenig beständiges Kristallpulver. *Osmyloxalate*, *Kaliumosmyloxalat*, zersetzt sich beim Glühen nach der Gleichung $Os O_2 (C_2 O_4)_2 K_2 = Os O + K_2 C O_3 + 3 C O_2$, isomorph damit das *Ammoniumosmyloxalat*, sehr ähnlich *Natriumosmyloxalat*. Dargestellt wurden noch die Silber-, Baryum-, Strontium-, Calcium-, Magnesium- (letzteres nicht rein) Salze; ferner das *Methylammonium- und Äthylammoniumosmyloxalat*, die recht beständig sind. *Osmylchloride*, *Kaliumosmylchlorid wasserfrei* und *mit 2 Mol. W.*, ersteres granatrot, letzteres bräunlich und in feuchter Luft haltbar. *Ammoniumosmylchlorid*, *Kaliumosmylbromid mit 2 Mol. W.* Das entsprechende Ammoniumsalz geht leicht in Bromosmiat über. Die Jodide sind gar nicht zu erhalten, vielmehr bilden sich nach heftiger Rk. unter Freiwerden von Jod die Jodoosmiate. Die *Osmyloxysalze* entsprechen der Formel $Os O_3 X_2 M_2$ und sind bisher übersehen worden. Das Nitrit entsteht durch Einw. von $K N O_2$ auf $Os O_4$; die anderen werden gebildet durch gemäßigte Einw. der betreffenden Säure auf das Ammoniumnitrit. Die Osmyloxysalze geben dieselben Rkk. wie die Osmylsalze, nur weniger ausgeprägt und gehen bei längerer Einw. der Säuren in die Osmylsalze auch schließlich einer anderen Reihe über. Der umgekehrte Übergang ist nur durch Einw. einer kleinen Menge $K O H$, besser einer Lsg. von $K N O_2$, die ja immer etwas alkalisch ist, auf Kaliumosmylnitrit zu erzielen. Die Osmyloxysalze sind schlecht zu fassen wegen ihrer Unbeständigkeit und auch nicht unbedingt rein dargestellt; doch ist an ihrer Existenz kein Zweifel. Sie ähneln den komplexen Wolfram- und Molybdänoxalaten $WO_3(C_2H_4)K_2 . H_2O$, $MoO_3C_2H_4K_2 . H_2O$ von Rosenheim. Dargestellt wurden das *Kaliumosmyloxynitrit* mit 3 Mol. W., schwarzbraune, klinorhombische Nadeln, das ähnliche *Natriumosmyloxynitrit*, *Ammoniumosmyloxynitrit*, gelbes, kristallinisches Pulver. *Silberosmyloxynitrit* mit 1 Mol. W. schwarze, lichtbeständige Kristalle. *Baryumosmyloxynitrit* mit 4 Mol. W. undurchsichtige, braune Kristalle. Das ähnliche *Strontiumsalz* hat 3 Mol. W. *Kaliumosmyloxyoxalat* mit 2 Mol. W., schwarzbraune Kristalle, *Ammoniumosmyloxyoxalat*, gelbes Kristallpulver. *Ammoniumosmyloxychlorid* und *-bromid*, gelbes Kristallpulver. *Derivate des vier- und dreiwertigen Osmiums.* Wie erwähnt, entstehen Osmiate durch Einw. von $H Cl$ auf Osmyl oder Osmyloxysalze. Da diese, besonders die Nitrite, so leicht aus $Os O_4$ herzustellen sind, so kann man auch zu den Chlorosmiaten bequem auf diesem Umwege gelangen. Neu dargestellt wurden *Methylaminchlorosmiat* und *Äthylaminchlorosmiat*, $(C H_3)$ bzw. $(C_2 H_5 . N H_3)_2 Os Cl_6$, hellrote Rhomboëder; ähnlich sind die entsprechenden *Bromverbb.* *Kaliumjodosmiat*, $Os J_6 K_2$, violettschwarze, undurchsichtige Oktaëder, leichter l. als die Chlor- oder Bromverb. *Ammoniumjodosmiat*, blauschwarze Oktaëder, schwerer l. als das vorstehende. Durch Einw. von übersch., konzentrierter $K N O_2$-Lsg. bei 80° auf Kaliumchlorosmiat entsteht bei Luftabschluß als Derivat des dreiwertigen Osmiums *Kaliumosmionitrit*